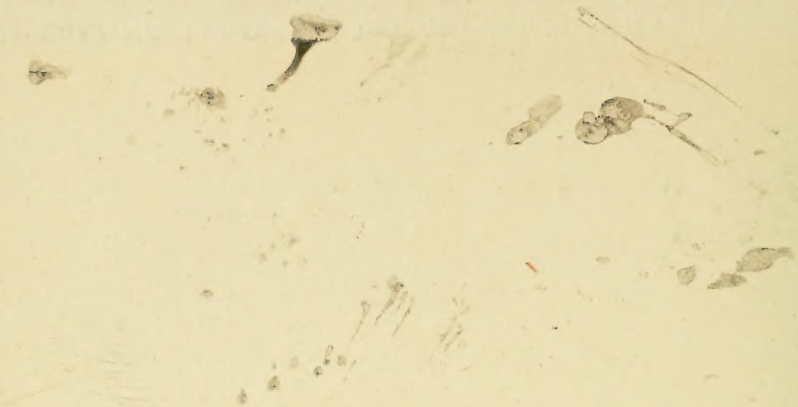
W. HEMPEL

GASANALYTISCHE METHODEN

VIERTE AUFLAGE

UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 01085622 7

FRIEDR. VIEWEG & SOHN, BRAUNSCHWEIG



GASANALYTISCHE METHODEN

GASANALYTISCHE METHODEN

VON

WALTHER HEMPEL

VIERTE NEUBEARBEITETE AUFLAGE

MIT 167 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1913

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright, 1913, by Friedr. Vieweg & Sohn,
Braunschweig, Germany.

QD
121
H4
1913
658837
9. S. 57

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Während ich bei Veröffentlichung meiner „Neuen Methoden zur Analyse der Gase“ vollständig davon abgesehen habe, ein Lehrbuch der Gasanalyse zu schreiben, sondern nur meine eigenen Untersuchungen und Konstruktionen von Apparaten mitteilte, liegt es jetzt in meiner Absicht, auf Grund zehnjähriger Erfahrung und der vielseitigsten Arbeiten mit Gasen und deren analytischen Untersuchungen, die gesamten Operationen zu beschreiben, welche bei der Analyse von Gasen mit meinen Apparaten vorkommen. Ich habe geglaubt, dem Buche besonderen Wert zu verleihen, indem ich mich auf die Beschreibung derjenigen Methoden beschränkte, die ich nach meiner eigenen Ansicht für die zurzeit praktischsten halte. Eine vollständige Beschreibung aller bekannten Methoden und Apparate habe ich nicht zu geben versucht, weil das Buch sonst zu umfangreich geworden wäre, was seinen eigentlichen Zweck, als Leitfaden im Laboratorium zu dienen, in Frage gestellt hätte.

Den von Pettersson erfundenen Apparat habe ich beschrieben, weil derselbe ein ganz neues Prinzip bei der Messung von Gasen in Anwendung gebracht hat.

Ich hoffe im nachfolgenden eine Anleitung zur Gasanalyse zu geben, welche, dem augenblicklichen Stande der Wissenschaft entsprechend, genügt, um mit Hilfe derselben auch die schwieriger ausführbaren Untersuchungen vornehmen zu können.

Dresden, im Dezember 1889.

Dr. Walther Hempel.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Da seit der Zeit, wo die zweite Auflage des vorliegenden Buches gedruckt worden, eine ganze Reihe von wichtigen Untersuchungen auf gasometrischem Gebiete zur Veröffentlichung gelangt ist, so hat der Verfasser versucht, dasselbe allenthalben zu ergänzen, und auf Grund fernerweiter vielfacher Beschäftigung mit den in Frage kommenden Methoden und Apparaten das Buch so umzuarbeiten, daß es allen denen, die sich mit Gasanalysen irgend welcher Art beschäftigen, als zuverlässiger Ratgeber dienen kann.

Die Einteilung in technische und exakte Gasanalyse ist fallen gelassen worden, da einerseits die ursprünglich für technische Zwecke bestimmten Apparate auch für sehr viele rein wissenschaftliche Untersuchungen mit Vorteil benutzt werden können, andererseits auch an technische Methoden in bezug auf ihre Genauigkeit oft die höchsten Anforderungen gestellt werden müssen.

Dresden, im November 1899.

Dr. Walther Hempel.

VORWORT ZUR VIERTEN AUFLAGE.

Da in den letztvergangenen 13 Jahren vielfache Fortschritte auf dem Gebiet der Gasanalyse gemacht worden sind, so war für die neue Auflage eine vollständige Umarbeitung des Buches nötig. Das Buch soll ein zuverlässiger Ratgeber bei Arbeiten mit Gasen sein.

Dresden, im März 1913.

Walther Hempel.

INHALTSVERZEICHNIS.

Erster Teil.

Allgemeine Methoden.

Erster Abschnitt.

Seite

Aufsammeln und Aufbewahren der Gase 1

Zweiter Abschnitt.

Die Analyse der Gase 24
I. Allgemeines über das Messen der Gase 24
II. Apparate zur Gasanalyse mit Wasser als Sperrflüssigkeit 25
A. Die Gasbüretten.
1. Die einfache Gasbürette 25
2. Die abgeänderte Winklersche Gasbürette 29
B. Die Absorptionspipetten 31
1. Die einfache Absorptionspipette 31
2. Die einfache Absorptionspipette für feste und flüssige Reagenzien 32
3. Die zusammengesetzte Absorptionspipette 33
4. Die zusammengesetzte Absorptionspipette für feste und flüssige Reagenzien 34
Schwimmerpipette 36
Brompipette 37
Handhabung der Absorptionspipetten 39

Dritter Abschnitt.

Apparate zur exakten Gasanalyse mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit . 43
Allgemeines 43
I. Apparate mit Gummiverbindungen und Schliffen 43
A. Gasbüretten mit Temperatur- und Barometerkorrektion . . . 43
B. Die Absorptionspipetten 48
1. Die einfache Quecksilberabsorptionspipette 49

Seite

2. Die einfache Quecksilberabsorptionspipette für feste und flüssige Reagenzien 49
3. Die Quecksilberabsorptionspipette mit Absorptionskugel . . 49
Die Dreiwegkapillare 51
C. Gasentbindungsapparate 53
II. Apparate zur exakten Gasanalyse ohne Gummiverbindungen und Schliffe 55
Beschreibung des Apparates von W. Hempel 57
Die Meßkugel 60
Die Gaspipetten 62
Die Gaspipetten für feste Absorptionsmittel 65
Die Explosionspipette 65
Die Absorptionen 66
Die Messung 70
Die Quecksilberwanne ohne Barometerrohr 71
Das Rotameter 73
Die Buntesche Gasbürette 73
Der Clemens Winklersche Apparat 75
Das Gasinterferometer 75

Vierter Abschnitt.

Aufstellung der Apparate und Einrichtung des Gaszimmers 77

Fünfter Abschnitt.

Reinigung des Quecksilbers 79
Destillation im Vakuum 79
Reinigung mittels Salpetersäure 81
Reinigung mittels Luft 82
Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure und schwefelsaurem Quecksilberoxydul 82
Herstellung von Apparaten 83
Reinigung von Apparaten 83
Schmiermittel 84
Abdichtungsmittel 84

Sechster Abschnitt.

Analyse unter Anwendung von Absorptionsapparaten 85
Die Drechselsche Waschflasche 86
Das Pettenkofersche Rohr 86
Das Peligotsche Rohr 87
Der Winklersche Absorptionszylinder 87
Die Wislicenussche Intensivwaschflasche 88
Der Aschersche Absorptionszylinder 88
Der Reisetsche Absorptionsapparat 89

Zweiter Teil.

Spezielle Methoden.

Erster Abschnitt.

Seite
Allgemeines zur Ausführung der Absorptionsanalysen 92

Zweiter Abschnitt.

Über die Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln 95

Dritter Abschnitt.

Allgemeines über die Verbrennung der Gase 97
Entzündlichkeitsgrenzen von Gasgemischen 102
Die Explosionspipette für technische Gasanalyse 103
Die Wasserstoffpipette 105
Apparat zur Herstellung chemisch reinen Wasserstoffs und Sauerstoffs 106
Explosionspipette für den Apparat zur exakten Gasanalyse 107
Wasserstoffpipette für den Apparat zur exakten Gasanalyse 107
Der Knallgasentwickler 108
Elektrizitätsquellen 109
Der Induktionsapparat 110
Die Verbrennung mit elektrisch glühender Platinspirale 111
Die Verbrennung mit der Platinkapillare 113
Die Verbrennung in der Quarzglaskapillare 116
Die Verbrennung im Quarzrohr mit Kupferoxyd nach E. v. Knorre . 117
Funkenapparat von Lord Rayleigh 117
Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung 119
Apparat von Ramsay und Travers 119
Apparat von W. Hempel 120
Bestimmung des in Gasen enthaltenen Staubes 123
Renksche Dose 123
Bestimmung des Staubes in sehr nassen Gasen 126
Staubfilter von H. Wislicenus 127
Staubfilter der Stolberger Hütte 127

Vierter Abschnitt.

Spezielles über die Bestimmung der einzelnen Gase 128
Zulässiger Absorptionswert 128
Sauerstoff 129
Absorption mit glühendem Kupfer 129
Verbrennung mit Wasserstoff 129
Absorption mit Natriumhydrosulfit 131
Absorption mit pyrogallussaurem Kali 132
Apparat zur Aufbewahrung der fertigen Lösung des pyrogallussauren Kali 134
Absorption mit Chromchlorür 136
Absorption mit Phosphor 137

Seite
Verbrennung mit Phosphor bei hoher Temperatur 139
Absorption mit Kupfer und kohlensaurem Ammoniak 140
Absorption mit Eisenoxydulsalz 142
Ozon und Oxozon 143
Houzeaus Papier 143
Houzeaus Papier, verbessert durch Arnold und Menzel 143
Schönbeins Papier 144
Wursters Papier 144
Benzidin und Tetramethyl-p, p'-diamidodiphenylmethan 144
Guajakharz 145
Silber 145
Manganchlorür 145
Nachweis von Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd 145
Titration des Ozons 145
Stickstoff 146
Absorption mit Magnesium, Lithium, Baryumcarbid, Calciumcarbid . . 147
Verbrennung durch starke elektrische Funken 147
Gase der Argongruppe 149
Adsorption mit Kohle 151
Trennung der Gase der Argongruppe 155
Absorption mit Calcium 157
Spektralanalytischer Nachweis 159
Emanation 160
Wasserstoff 160
Verbrennung mit Sauerstoff 161
1. Die fraktionierte Verbrennung 162
2. Die Absorption des Wasserstoffs mit Palladium 167
3. Die Absorption des Wasserstoffs mit Kalium und Natrium . . . 176
4. Die Absorption des Wasserstoffs mit Palladiumsol 177
Stickoxydul 179
Stickoxydgas 181
Salpetrige Säure 182
Untersalpetersäure 183
Ammoniak 183
Methylamin 184
Kohlensäure 184
Kohlenoxyd 185
Absorption mit Kupferchlorür 186
Bestimmung mit Natriumpalladiumchlorür 191
Nachweis mit Blut 192
Bestimmung mit Jodsäureanhydrit 203
Sumpfgas 204
Äthan 205
Höhere Homologe des Methans 205
Äthylengas 205
Acetylen 207

Seite
Allylen 209
Cyan 210
Cyanwasserstoff 211
Schwefelwasserstoff 212
Schweflige Säure 214
Kohlenoxysulfid 215
Chlor 218
Chlorwasserstoff 219
Chlormethyl 221
Siliciumfluoroform 221
Fluorsilicium 221
Nitrosylfluorid 221
Nitrylfluorid 222
Phosphorwasserstoff 222
Arsenwasserstoff 223
Antimonwasserstoff 224

Dritter Teil.

Anwendungen der Gasanalyse.

Erster Abschnitt.

Verbrennungsgase, Rauchgase 225
Ökonometer von Arndt 229
Orsatscher Apparat 229
Der Apparat Ados 229

Zweiter Abschnitt.

Leuchtgas 231
1. Bestimmung der Lichtstärke 231
2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach Bunsen 235
Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach Schilling 237
Lux-Gaswage 238
3. Bestimmung des Teers, Benzols usw. nach Tieftumk 239
Bestimmung des Teers, Benzols usw. nach Feld 241
Dampfförmige Kohlenwasserstoffe nach Bunsen 241
Dampfförmige Kohlenwasserstoffe nach St. Claire Deville . . 243
Dampfförmige Kohlenwasserstoffe nach Hempel, Dennis . . . 243
Bestimmung des Benzols nach Harbeck, Lunge 245
Bestimmung des Benzols nach Haber, Oechelhäuser 245
Bestimmung des Benzols nach Dennis, O'Neill und Carthy . 245
Bestimmung des Naphtalins nach Butten 246
4. Volumetrische Analyse 248
Ölgas nach E. Graefe 254
5. Schwefelbestimmung 258

Seite
Bestimmung des Schwefelwasserstoffs nach Bunte 259
Bestimmung des Gesamtschwefels 260
Bestimmung des Ammoniaks 262
Bestimmung der Kohlensäure nach Rüdorff 262

Dritter Abschnitt.

Acetylengas 265

Vierter Abschnitt.

Gase, welche bei der Schwefelsäurefabrikation auftreten 272
1. Schweflige Säure 272
2a. Stickoxydul 276
2b. Stickoxyd 276
3a. Salpetrige Säure 276
3b. Untersalpetersäure 277
4. Sauerstoff 277

Fünfter Abschnitt.

Analyse der bei der Elektrolyse von Chloriden auftretenden Gase . . . 278

Sechster Abschnitt.

Analyse der atmosphärischen Luft 280
1. Wasserdampf 280
Haarhygrometer 281
Psychrometer 281
2. Kohlensäure nach Hesse, Pettenkofer 282
Kohlensäure nach Pettersson 289
Kohlensäure nach Pettersson, Palmqvist 303
3. Kohlenoxyd 308
4a. Sauerstoff nach Kreusler 309
4b. Sauerstoff nach Hempel 325
5. Ozon 328
6. Argon 328
7. Schweflige Säure 328
8. Flußsäure 329
9. Grubenwetter 329
Grubenwetter nach Brunck, Winkler 329
Grubenwetter mit der Lampe 331

Siebenter Abschnitt.

Untersuchung der Gase, welche bei der Lebenstätigkeit der Bakterien auftreten 333

Achter Abschnitt.

Bestimmung des Fluors als Fluorsilicium 335

Neunter Abschnitt.

Seite
Analyse des Salpeters und der Salpetersäureester (Nitroglycerin, Schießbaumwolle usw.) 343

Zehnter Abschnitt.

Über die gleichzeitige volumetrische Bestimmung des Stickstoffs neben Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Elementaranalyse organischer Körper 350

Elfter Abschnitt.

Über eine kalorimetrische Methode zur Bestimmung des Heizwertes der Brennmaterialien 365
Die Heizwertbestimmung der Gase 381
Junkersche Kalorimeter 382
Hempels Kalorimeter 384
Flammkalorimeter nach Hempel 388

Zwölfter Abschnitt.

Die Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern 390

Dreizehnter Abschnitt.

Die Gaslaterne 394

Vierzehnter Abschnitt.

Volumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen 399

Fünfzehnter Abschnitt.

Volumetrische Wertbestimmung von Chlorkalk, Braunstein, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Calciumcarbid, Natriumamalgam, Zinkstaub 406
Bestimmung der Kohlensäure im Natriumcarbonat 410
Methode zur Bestimmung kleiner Quantitäten von Kohlensäure von Hull und Russell 411

Anhang.

I. Internationale Atomgewichte 1912 413
II. Tafel der Tension des Wasserdampfes 414
III. Tafel für die Werte $1 + 0{,}00366\,t$ 417

Ergänzung vom 26. April 1913.

1. Absorption des Wasserstoffs mit Palladium, S. 167. Nach dem Vorschlag von Walther Frieber, Dissertation Tübingen 1913, füllt man Palladiummohr zweckmäßig in ein U-förmiges Rohr aus Quarzglas. Man kann dann die Regeneration des Palladiums nach dem Gebrauch sofort durch Glühen des Rohres vornehmen und erspart so das lästige und mit Verlusten verbundene Umfüllen.

2. Zum Abdichten von Hähnen, die Siedehitze aushalten müssen, verwendet man nach dem Vorschlag von Alpers ein Gemisch von gleichen Teilen Talg mit Talkum; die möglichst innig durch Kneten miteinander gemischt worden sind.

Erster Teil.

Allgemeine Methoden.

Erster Abschnitt.

Aufsammeln und Aufbewahren der Gase.

Wie bei allen analytischen Arbeiten, so bildet auch in der Gasanalyse die richtige Entnahme und Aufbewahrung der zu untersuchenden Proben eine der wichtigsten Arbeiten. Trotz der großen Beweglichkeit der Gasmoleküle sind strömende Gasmassen sehr oft ungleichmäßig zusammengesetzt. Dies gilt besonders dann, wenn chemische Prozesse gleichzeitig in Frage kommen. Es ist daher von der größten Bedeutung, an welcher Stelle die Gase entnommen werden. In Kanälen wählt man am zweckmäßigsten eine Stelle von möglichst geringem Querschnitt. Zur Untersuchung der abgehenden Gase von Feuerungen entnimmt man die Proben am besten an der Stelle, wo die sichtbare Flamme zu Ende ist, weil weiterhin, wegen der Porosität des Mauerwerks, immer ganz erhebliche Quantitäten von Luft den Flammengasen beigemischt sind. Zu diesem Zwecke führt man an einer geeigneten Stelle ein eisernes Rohr ein, an welches mittels eines Gummischlauches ein ganz dünnes Bleirohr, wie solche für pneumatische Klingeln Anwendung finden, angesteckt wird. Bei Temperaturen unter 300° kann man auch das Bleirohr direkt nehmen. Ein solches Bleirohr bietet den großen Vorteil, daß es sehr wenig Rauminhalt hat und mit derselben Leichtigkeit wie ein Gummischlauch gehandhabt werden kann. Für sehr hohe Temperaturen muß man entweder Porzellanröhren oder gekühlte Eisenrohre

anwenden. Bei sauren Gasen bedient man sich, wenn möglich, der Glasröhren. Bleiröhren halten geringe Mengen von SO_3 und SO_2 zurück.

Längere Gummirohre sind zu vermeiden, doch ist es durchaus unbedenklich, kurze Stücke Gummischlauch zur Verbindung zu benutzen. Ebenso sind Behälter von Gummi durchaus zu verwerfen. Der vulkanisierte Gummi verhält sich den Gasen gegenüber wie eine Flüssigkeit, er absorbiert Gase und gibt dieselben je nach dem herrschenden Druck später wieder ab. So absorbierte z. B. ein 3 cm langes Gummistück von 4 bis 5 mm äußerem Durchmesser 0,2 ccm Kohlensäure und 0,9 ccm Stickoxydulgas und gab diese Gase nachträglich beim Liegen in atmosphärischer Luft wieder ab. Ein dünnwandiger Gummiballon von 150 ccm Inhalt, der mit ganz sauerstofffreiem Stickstoff gefüllt wurde, enthielt nach einer Stunde 1 Proz. Sauerstoff, nach $6^1/_2$ Stunden $4^1/_2$ Proz. Sauerstoff. Daß selbst sehr dickwandige Gummiverbindungen Gase in geringer Quantität durchlassen, zeigen die Versuche von Harbeck und Lunge[1]). Die genannten Autoren haben gefunden, daß ein Überstreichen mit Kopallack den Gummi viel undurchlässiger für Gase macht.

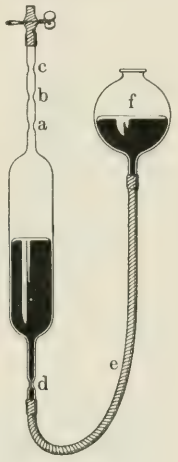
Ist der Ort, wo die Gase entnommen werden sollen, direkt zugänglich, wie es z. B. bei der Untersuchung von Grubengasen oft der Fall ist, und kommt es bei der Untersuchung nicht auf höchste Genauigkeit an, so kann man sich zum Aufsammeln irgendwelcher Glasflaschen bedienen, die man mit Wasser gefüllt hat und durch einfaches Ausgießen derselben an der fraglichen Stelle mit dem Gas füllt und dann mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens verschließt, in dessen Öffnungen kurze Glasstäbe stecken. Will man dann später das Gas aus der Flasche entnehmen, so drückt man mittels Glasröhren, die mit Wasser gefüllt und an ihren Enden mit einem Gummischlauchstück und Glasstöpsel verschlossen sind, die Glasstäbe mit der Röhre durch den Gummistopfen so, daß man aus der einen Röhre das Gas entnehmen kann, während man durch die andere Röhre Wasser zur Verdrängung einfließen läßt. Ganz zweckmäßig sind auch zylindrische, aus Metall oder Glas bestehende Gefäße, die an beiden Seiten mit Hähnen verschlossen

[1]) Harbeck und Lunge, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **16**, 30.

sind. Wird höchste Genauigkeit angestrebt und können die Gasproben erst nach längerer Zeit nach der Entnahme analysiert werden, so müssen die Gase unbedingt in Glasgefäßen aufgefangen werden, die man nach der Entnahme zuschmilzt.

Sehr zweckmäßig sind Glasgefäße von der aus Fig. 1 ersichtlichen Form, die man im Laboratorium luftleer pumpt, zuschmilzt und dann durch einfaches Aufbrechen mit dem fraglichen Gase füllt und hierauf zuschmilzt. Das Evakuieren geschieht am besten, indem man die Röhre senkrecht in eine Klemme einspannt, bei *d* einen längeren halbharten Gummischlauch mit einem mit Quecksilber gefüllten Niveaugefäß überschiebt und bei *c* ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn ansetzt. Man erhitzt dann zunächst das ganze Gefäß mit der freien Flamme eines Bunsenbrenners, bis es so warm ist, daß alle an den Wänden hängende Feuchtigkeit verdampft, verdrängt dann mittels des Quecksilbers die Luft aus dem Gefäß, bis das Quecksilber in den Gummischlauch zu stehen kommt, schließt hierauf den Quetschhahn und senkt das Niveaugefäß so weit, bis das Quecksilber über *d* zu stehen kommt. Es löst sich dann die Gashaut, welche im Inneren des Gefäßes haftet, von den Wandungen, so daß sie durch nochmaliges Heben des Niveaugefäßes leicht entfernt werden kann. Es wird dann wieder im Gefäß Luftleere hergestellt und dann bei *c* und *d* das Gefäß abgeschmolzen. Man erreicht so leicht ein sehr hohes Vakuum, was mit einer Quecksilberluftpumpe erst nach längerer Arbeit hergestellt werden kann. Sind die Abschmelzstellen genügend dünn ausgezogen, so kann man sie in der Flamme einer Kerze zuschmelzen.

Fig. 1.



L. Teisserenc de Bort[1]) hat für Registrierluftballonaufstiege vorgeschlagen, mittels automatischer Einrichtung die Röhren aufzubrechen und mittels eines 0,2 mm starken Platindrahtes, der zweimal um die Abschmelzstelle geschlungen ist, und eines Akkumulatorenstromes von 4 Volt und 16 Amperestunden zuzuschmelzen. Um eine Entzündung des Ballongases unmöglich zu

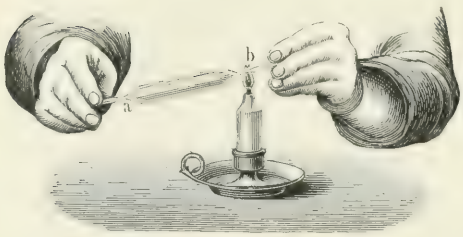
[1]) Compt. rend. **147**, 219 (1908).

machen, ist der Platindraht mit einer Mischung von Schlemmkreide und Wasserglas bedeckt und in Asbestpapier eingewickelt. Nach H. Erdmann kann ein Schließungsfunken derartiger Akkumulatoren Knallgas nicht entzünden.

Will man das Auspumpen umgehen, so gibt man den Röhren die nachstehende Form (Fig. 2a und b). — Um dieselben zu füllen, saugt man das zu untersuchende Gas hindurch und schmilzt bei *a* und *b* mit einer Stearinlichtflamme ab.

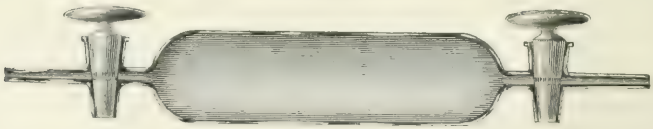
Fig. 2 a.

Fig. 2 b.



Zum Zweck der Versendung werden solche Röhren am sichersten in Kästen fest in Sägespäne gepackt, welche für jede Röhre ein besonderes Fach haben. Die Kästen selbst kommen in eine zweite größere Kiste in Heu. — In dem eben beschriebenen Fall wird die Röhre gefüllt durch Verdrängung der darin enthaltenen Luft. Es setzt dies natürlich voraus, daß größere Quantitäten Gas zur Verfügung stehen. Kann man nur wenig Gas erlangen, so müssen die Gefäße vorher mit Wasser oder Quecksilber gefüllt werden, welches man durch das aufzusaugende Gas verdrängt. Ist man imstande, die

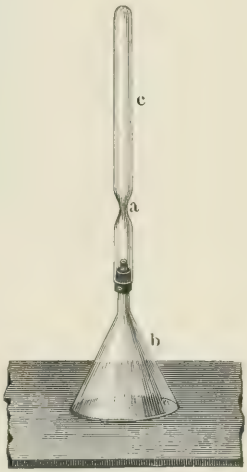
Fig. 3.



Gasproben in kurzer Zeit nach der Entnahme zu analysieren, so kann man sich auch kleiner Glasröhren bedienen, die an beiden Seiten durch Glashähne verschließbar sind, welche kapillare Rohransätze haben (Fig. 3). Solche Röhren verwendet man z. B. zweckmäßig zur Untersuchung der Luft in Kohlengruben auf schlagende Wetter. Wasser ist nur verwendbar, wenn es vorher mit den fraglichen Gasen gesättigt wurde, was z. B. bei den Gasen, die gasreichen Quellen entströmen, immer an sich der Fall ist.

Um aus solchen Wasserquellen, die dem Beobachter unmittelbar zugänglich sind, das Gas zu gewinnen, bedient man sich nach Bunsen[1]) des kleinen, in Fig. 4 abgebildeten Apparates. „Derselbe besteht aus einem 40 bis 60 ccm fassenden Probierröhrchen *c*, das bei *a* zur Weite eines dünnen Strohhalmes vor der Glasbläserlampe ausgezogen ist und mittels eines gut schließenden Korkes oder eines Röhrenstückes von vulkanisiertem Kautschuk mit dem Trichter *b* luftdicht verbunden wird. Statt des Probierröhrchens läßt sich auch eine kleine langhalsige Arzneiflasche benutzen, die man vor der Glasbläserlampe in der Mitte des Halses mit einer ähnlichen strohhalmdicken Verengung versehen hat. Man füllt den Apparat zunächst mit dem Wasser der Quelle an. Da dies nicht ohne Luftzutritt geschehen kann, wodurch die Zusammensetzung des im eingefüllten Quellwasser diffundierten Gases geändert werden würde, so taucht man den mit der Trichtermündung nach oben gekehrten Apparat unter den Quellenspiegel ein und saugt vermittelst einer bis auf den Boden des Probierröhrchens reichenden engen Röhre das bei der ersten Füllung mit Luft in Berührung gewesene Wasser so lange auf, bis man überzeugt sein kann, es durch anderes Wasser aus der Quelle ersetzt zu haben. Läßt man dann das Quellengas durch den Trichter in das so gefüllte Probierröhrchen aufsteigen, so ist man vor jeder Verunreinigung desselben gesichert. Werden die aufsteigenden Blasen in dem Trichterhals oder unter der Verengerung *a* zurückgehalten, so kann man sie leicht durch Klopfen des Trichterrandes gegen eine harte Unterlage zum Aufsteigen bringen. — Nachdem der Apparat in einer kleinen Schale aus der Quelle entfernt ist, schmilzt man das Röhrchen bei *a* ab, was ohne Schwierigkeit mit der Lötrohrflamme geschehen kann, mittels derer man zugleich die Feuchtigkeit an der abzuschmelzenden Stelle durch Erwärmen vorher entfernt."

Fig. 4.



[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, S. 2.

W. Ramsay und M. W. Travers haben die Gase aus Mineralwässern, um große Quantitäten aufzufangen, mit der aus Fig. 5 ersichtlichen Einrichtung entnommen. Zu diesem Zweck wurde die aus Blech hergestellte Trommel *A* mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt und dann durch den Trichter *D* die aus dem Wasser aufsteigenden Gasblasen gesammelt.

Fig. 5.

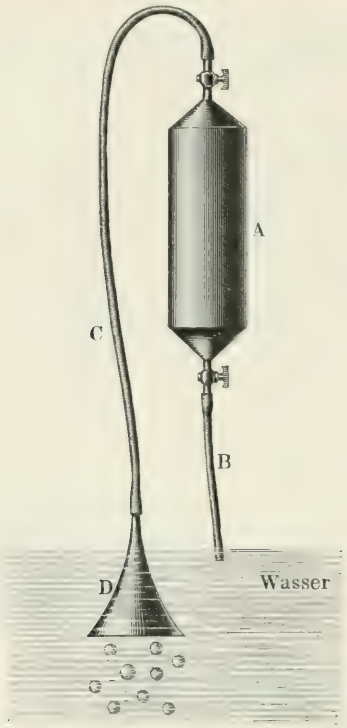
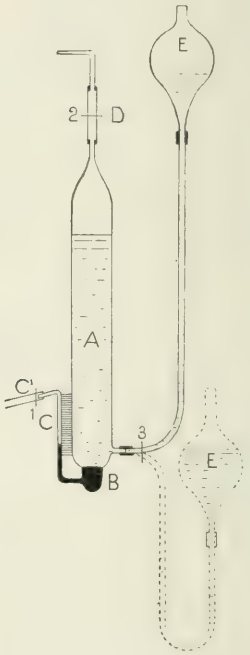


Fig. 6.



F. Henrich[1]) hat einen Apparat angegeben, um die Gase aus Quellen aufzufangen, die nach der Absorption der Kohlensäure mit Kalilauge übrig bleiben. Durch Senken des mit Kalilauge gefüllten Niveaugefäßes *E* (Fig. 6) wird das Gas aus der Röhre *C''* angesaugt; die nicht absorbierbaren Gase bleiben in *A* zurück. Durch Heben und Senken des Niveaugefäßes kann die Absorption der Kohlensäure beschleunigt werden. Bei *B* befindet sich etwas

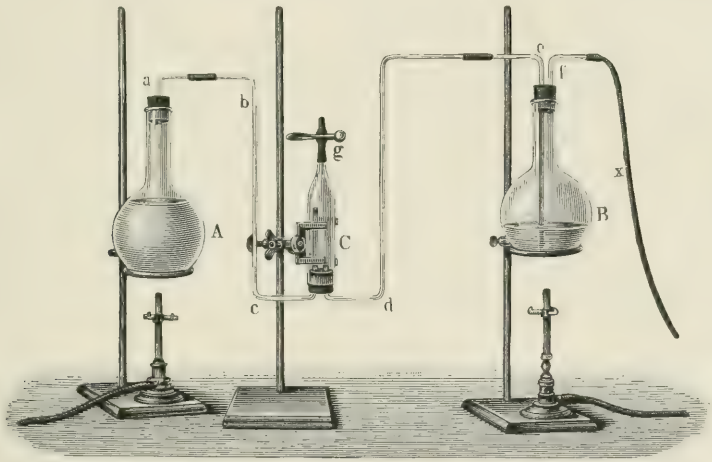
[1]) B. B. 1908, S. 4199.

Quecksilber, bei 1, 2 und 3 sind Quetschhähne. Das Röhrchen C' ist mittels eines Stückes Kork und Draht mit A verbunden.

Gase, welche in Wasser löslich sind und Quecksilber stark angreifen, wie Chlor, N_2O_3, NO_2 usw., sammelt man entweder durch Verdrängung in einem trockenen Gefäß auf oder man evakuiert ein größeres, mit Gummistopfen oder besser nur mit Glashahn verschlossenes Gefäß, bestimmt den Druck der dann als Rückstand verbliebenen Luft und saugt dann das Gas mit dem luftleeren Gefäß an, bis man Atmosphärendruck hat.

Will man die in Flüssigkeiten absorbierten Gase ihrem Volumen und ihrer Zusammensetzung nach bestimmen, so bedient

Fig. 7.



man sich zweckmäßig des von Tiemann und Preusse modifizierten Reichardtschen Apparates[1]) (Fig. 7).

Derselbe besteht aus zwei über Gasbrennern stehenden Kochflaschen A und B, von denen eine jede ungefähr 1 Liter Wasser faßt, welche durch ein System von Röhren mit dem Gassammler C verbunden sind. Die Kochflasche A ist durch einen einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrung, mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend, die rechtwinklig gebogene Glasröhre a steckt. Ein Kautschukschlauch stellt die Verbindung derselben mit der dreimal rechtwinklig

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 1768.

gebogenen Röhre *bc* her, welche ihrerseits die Verbindung mit dem Gassammler *C* vermittelt. Dieser wird durch eine Klemme gehalten, hat einen Durchmesser von 35 mm, ist etwa 300 mm lang und am oberen Ende zu einer kurzen, engen, gelinde gebogenen Röhre ausgezogen, welche durch den mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch *g* verschlossen werden kann. Ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen verschließt die untere Öffnung des Gassammlers. In der einen Durchbohrung steckt die dreifach gebogene Röhre *bc*, welche etwa 80 mm in den Gassammler hineinragt. In der zweiten Durchbohrung befindet sich die dreifach gebogene Röhre *d*, welche nur wenig über die obere Fläche des Kautschukstopfens emporragt; dieselbe vermittelt die Kommunikation der Flüssigkeit in dem Gassammler *C* und in der Kochflasche *B*. Die letztere trägt einen zweimal durchbohrten Kautschukstopfen. Das durch die eine Durchbohrung gesteckte, rechtwinklig gebogene Rohr *e* endigt etwa 10 mm über dem Boden der Kochflasche und ist mit der Röhre *d* verbunden. Das in der zweiten Durchbohrung befindliche Rohr *f* braucht nicht über die untere Fläche des Stopfens hinauszuragen. Man verbindet damit einen dünnen Kautschukschlauch *x* von etwa 1 m Länge, welchen man zweckmäßig mit einem gläsernen Mundstück versieht. Ein Quetschhahn ist bereit zu halten, um damit nach Belieben das Kautschukröhrchen zwischen *a* und *b* schließen zu können.

Soll der so hergerichtete Apparat zu einem Versuch vorbereitet werden, so füllt man den Kolben *B* bis über die Hälfte mit ausgekochtem Wasser, entfernt die Kochflasche *A*, indem man die Kautschukverbindung von dem Rohre *a* abstreift, und treibt durch Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch *x* das Wasser aus der Kochflasche *B* in den Gassammler *C* und die damit in Verbindung stehenden Röhren über, bis die Luft daraus vollständig verdrängt ist, worauf man die Kautschukröhrchen bei *g* und *b* durch angelegte Quetschhähne verschließt. Man füllt danach die Kochflasche *A* bis zum Rand mit destilliertem Wasser, setzt den Stopfen auf, wobei Wasser in das Ableitungsrohr *a* tritt, und stellt die Verbindung zwischen der Kochflasche *A* und dem Gassammler *C* her, indem man das freie Ende des bei *b* befindlichen Kautschukschlauches über *a* streift und den Quetschhahn abnimmt.

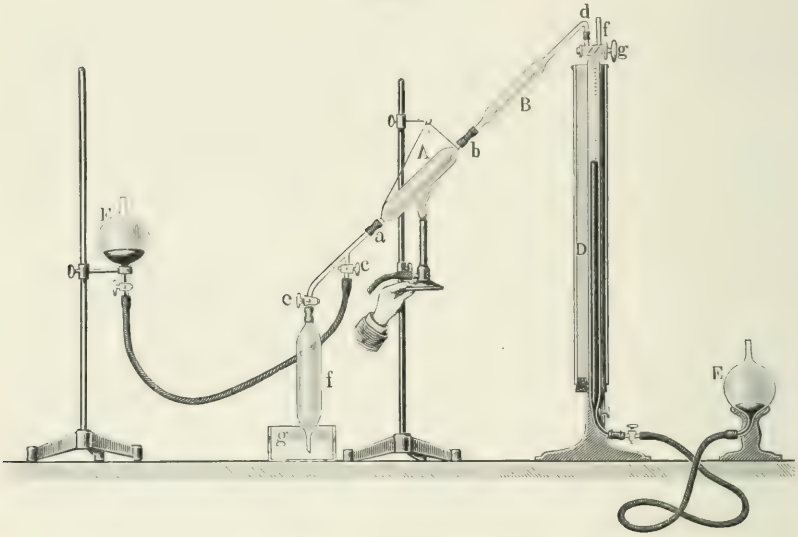
Die Flüssigkeit im Kolben *B* wird nunmehr zu gelindem, die in der Kochflasche *A* zu etwas stärkerem Sieden erhitzt. Die absorbierte Luft wird dadurch ausgetrieben; die in dem Wasser der Kochflasche *A*, sowie im Gassammler *C* gelösten Gase sammeln sich in dem oberen Teil von *C* an, woraus man sie von Zeit zu Zeit durch Lüften des bei *g* aufgesetzten Quetschhahnes und Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch *x* entfernt. Sobald eine Ansammlung von bei gelindem Abkühlen beständig bleibenden Gasen nicht mehr stattfindet, hört man auf, die Kochflasche *A* zu erhitzen, setzt zwischen *a* und *b* den Quetschhahn auf, löst die Verbindung mit der Kochflasche *A* und entleert dieselbe. Das in dem Gassammler *C*, sowie im Kolben *B* vorhandene Wasser ist dann vollständig frei von gelösten Gasen; Luft von außen kann nicht hinzutreten, da die Flüssigkeit in *B* andauernd im Sieden erhalten wird. In diesem Zustand ist der Apparat zur Ausführung eines Versuches bereit. Derselbe geschieht in folgender Weise.

Man füllt die erkaltete Kochflasche *A*, deren Kapazität vorher bestimmt worden ist, mit dem zu untersuchenden Wasser, setzt den Kautschukstopfen auf und drückt denselben so tief ein, daß die Luft vollständig aus dem Ableitungsrohr verdrängt wird. Man verbindet das Rohr *a* in der bereits beschriebenen Weise mit dem Rohr *e*, indem man sorgfältig vermeidet, dabei Luftbläschen mit einzuschließen. Nachdem man die zwischen *a* und *b* befindliche Klemme entfernt hat, erhitzt man das zu untersuchende Wasser zu gelindem Sieden und treibt dadurch die darin gelösten Gase in den Gassammler *C* über. Gleichzeitig mit den gelösten Gasen entwickeln sich Wasserdämpfe. Man hat das Erhitzen des Kolbens *A* nun so zu regulieren, daß durch das entwickelte Gemisch von Gasen und Dämpfen die Flüssigkeit aus dem Gassammler *C* nie weiter als bis etwa zur Hälfte verdrängt wird, da man sonst Gefahr läuft, daß Gasbläschen durch die Verbindungsröhren *d* und *e* in den Kolben *B* übertreten und so verloren gehen.

Nachdem man etwa 20 Minuten erhitzt hat, löscht man die unter dem Kolben *A* befindliche Flamme aus. Die im Kolben *A*, sowie die im Gassammler *C* vorhandenen Wasserdämpfe verdichten sich nach einigen Minuten und die Flüssigkeit steigt infolgedessen aus *B* nach *C* und *A* zurück. Man beobachtet, ob dabei

in dem Kolben A eine beständige Gasblase zurückbleibt. Ist dies der Fall, so erhitzt man den Kolben A von neuem und wiederholt nach einiger Zeit die soeben erwähnte Beobachtung. Die Operation ist beendigt, sobald die zurücksteigende heiße Flüssigkeit den Kolben A vollständig erfüllt. Man verbindet dann mit dem Kautschukschlauch g eine mit Wasser oder Quecksilber gefüllte dünne Gasleitungsröhre und treibt das über der heißen Flüssigkeit in C befindliche Gas durch Einblasen von

Fig. 8.



Luft in x und Lüften des Quetschhahnes bei g in ein Eudiometer, eine Gasbürette oder einen Gasometer über.

Ein weniger einfacher Apparat zur Entnahme der in Brunnen-, Fluß- und Meerwasser absorbierten Gase ist in Fig. 8 dargestellt; er ist eine Abänderung der von Bunsen und Dittmar ursprünglich vorgeschlagenen Methode, mit Verwendung von Ideen, die von Knud und Ruppin angegeben wurden.

Der Apparat besteht aus einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette D, den Glasröhren A, B und einer Niveaukugel E. Die Röhren A und B sind mit Gummistücken untereinander und mit dem Hahndreiwegstück c verbunden. B läuft in ein umgebogenes Rohrstück aus.

Der Apparat wird in der Weise gehandhabt, daß man zunächst bei geschlossenem Hahn *e* und passender Stellung der Hähne *c*, *d* und *g* durch Heben der Niveaukugeln *E* und *F* die Bürette *D* und die Röhren *A* und *B* ganz mit Quecksilber füllt, dann wird der Hahn *d* geschlossen, worauf man bei *e* mittels eines Gummischlauches die mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllte Röhre *f* ansteckt, deren untere Spitze man unter Quecksilber in dem Schälchen *g* aufbricht. Durch Senken der Kugel *F* entsteht in den Röhren *A* und *B* ein luftleerer Raum, so daß beim Öffnen des Hahnes *e* das Wasser nach *A* gesaugt wird. Durch Auskochen desselben läßt sich das absorbierte Gas in die Bürette *D* bringen, wobei man mittels der Niveaukugel *F* das Wasser bis an den Hahn *f* drückt.

Wiederholt man diese Operation dreimal, so erhält man mit Leichtigkeit die Gesamtmenge der absorbierten Gase mit Ausnahme der Kohlensäure. Die Kohlensäure wird vom Wasser so hartnäckig zurückgehalten, daß es nach den Beobachtungen von Jacobsen unmöglich ist, die letzte Quantität so zu erhalten. Pettersson hat erkannt, daß selbst nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure die Kohlensäure beim Auskochen nicht ganz entwickelt werden kann.

Frankforter und Wilhoit[1]) bestimmen den in Wasser gelösten Sauerstoff, indem sie 100 ccm desselben mit 1 ccm farblosem Kupferammoniumchlorür zusammenbringen und die so entstehende blaue Farbe kolorimetrisch mit Lösungen bekannten Sauerstoffgehaltes ausgleichen.

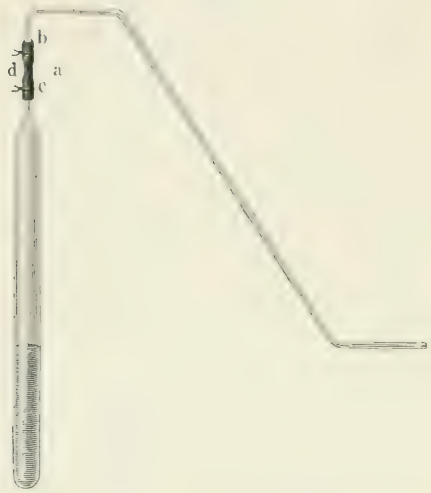
H. Erdmann[2]) hat bei einer Luftballonfahrt eine große Quantität Luft in der Weise gesammelt, daß er dieselbe mittels einer kleinen Automobildruckpumpe in einem passenden Apparat mit flüssigem Stickstoff verflüssigte.

Bei vielen chemischen Prozessen, die man in Einschmelzröhren vornimmt, entwickeln sich Gase. Will man diese untersuchen, so zieht man nach Bunsen[3]) die Röhre zu einer etwa 2 mm weiten und 50 mm langen Röhre beim Einschmelzen aus und erhitzt dieselbe wie gewöhnlich. Um die entwickelten Gase zu entnehmen, macht man mit einer scharfen Feile bei

[1]) Transactions Amer. Chem. Soc. Ithaio 1906, p. 28.
[2]) Kgl. Preuß. Aeronautisches Observatorium bei Lindenberg 6, 229.
[3]) Gasometrische Methoden, S. 10.

a (Fig. 9) einen Strich und befestigt dann mittels eines kurzen Gummirohres ein kapillares Glasrohr. Der Sicherheit halber bringt man bei *b* und *c* Drahtligaturen an. Bricht man hierauf das Rohr bei *a* innerhalb des Gummistückes ab, so kann das Gas durch das Gasentbindungsrohr beliebig in Auffanggefäße entleert werden.

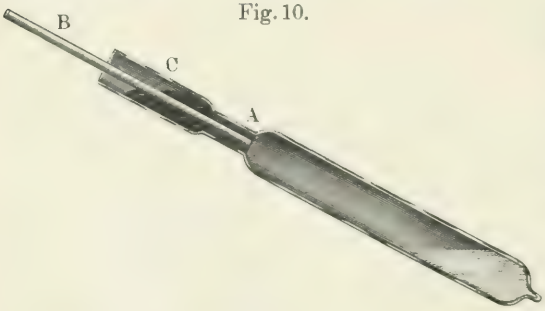
Fig. 9.



Hat man sehr starken Druck in der Röhre zu erwarten, so umwickelt man das Gummistück mit einem Leinwandstreifen und hüllt die ganze Röhre in ein Tuch ein. Durch Anlegen einer dritten Ligatur bei *d* kann man den entweichenden Gasstrom jeden Augenblick unterbrechen, es bildet dann der Gummi mit dem abgebrochenen Glasrohr einen Bunsenschen Gummihahn.

Um die in Gesteinen enthaltenen Gase zu gewinnen, verfährt man nach dem Vorschlag von Ramsay und Travers in der Weise, daß man das Mineral in einem Achatmörser zu feinem Pulver zerkleinert und dann mit dem doppelten Gewicht von Monokaliumsulfat mischt. Die Mischung bringt man in eine Röhre aus Hartglas, welche mit einer Töplerschen Luftpumpe verbunden ist. Nach dem Evakuieren erhitzt man die Röhre zum Rotglühen mit einem großen Bunsenbrenner. Die entweichenden Gase werden ausgepumpt und in einem Röhrchen, welches etwas kaustisches Kali enthält, aufgefangen.

Fig. 10.

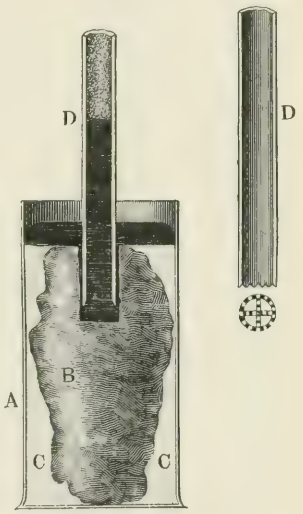


Um mit Sicherheit jede Undichtigkeit auszuschließen, verbindet man die Röhre mit der Luftpumpe, wie es Fig. 10 zeigt. Die Röhre wird bei *A* ausgezogen, mittels eines starken Stückes Gummischlauch die Röhre *B* eingedichtet und über den Schlauch bei *C* etwas Quecksilber gegossen.

In den meisten Fällen erhält man auch ohne Zusatz von Monokaliumsulfat durch einfaches Erhitzen die entwickelbaren Gase.

Will man nur die in den Gesteinen oder in Metallen mechanisch eingeschlossenen Gase haben, so ist die Sache viel schwieriger, da selbst bei dem einfachen Erhitzen leicht chemische Umsetzungen eintreten. So entwickeln Carbonate Kohlensäure; Eisenoxydulsalze vermögen Kohlensäure zu Kohlenoxyd und Wasserdampf zu Wasserstoff zu reduzieren.

Fig. 11.



Der Verfasser verfährt in diesem Fall in der Weise, daß er ein größeres Stück *B* des fraglichen Steines oder Metalles in einen aus starkem Blech zusammengenieteten eisernen Zylinder *A* (Fig. 11) bringt, und den Raum zwischen beiden mit Gips *C* ausgießt. Hierauf wird über den Stein so viel Quecksilber gegossen, daß es denselben etwa 4 cm hoch überschichtet. Führt man dann einen hohlen, mit Quecksilber gefüllten Stahlbohrer ein, so kann man vermittelst eines Hammers unter häufigem Drehen und In-die-Höhe-heben des Bohrers, wobei natürlich sein unterstes Ende niemals oberhalb des Quecksilbers kommen darf, ein beliebig tiefes Loch in den Stein bohren. Das Bohrmehl sammelt sich mit den im Gestein enthaltenen Gasen innerhalb der Höhlung des Bohrers an und kann in der weiterhin beschriebenen Weise aus dem Bohrer entnommen werden.

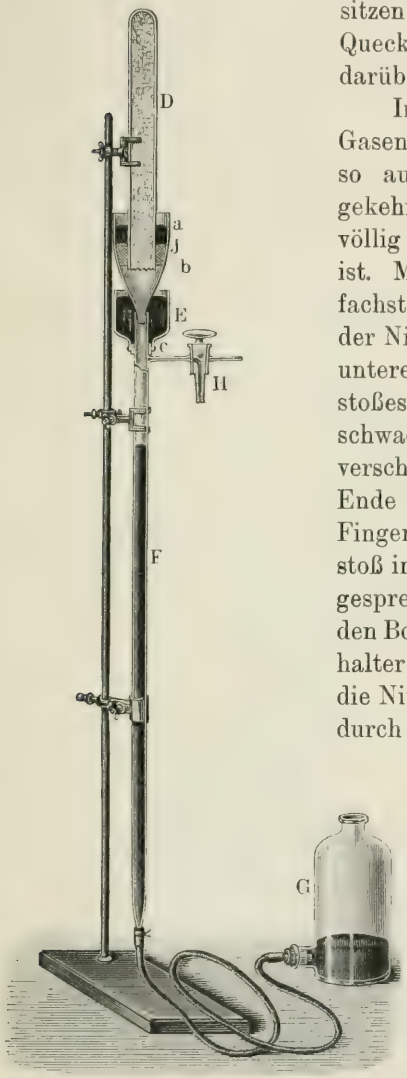
Der Bohrer wird aus einem massiven Stück besten Stahles hergestellt, indem man dasselbe einseitig ausbohrt; der untere Rand der so entstandenen, oben geschlossenen Röhre wird ausgezackt. Um die beim Bohren entstehenden Stücke möglichst zu zerkleinern, wird unten noch ein gezacktes Kreuzstück eingesetzt.

Um den Bohrer mit Quecksilber zu füllen, stellt man ihn aufrecht, das gezackte Endstück nach oben, und schiebt einen gewöhnlichen gläsernen Vorstoß über, den man mittels eines Gummiringes andichtet. Hierauf gießt man den Bohrer und den Vorstoß bis zum Überlaufen voll Quecksilber, verschließt ihn mit dem Finger, dreht ihn um und bringt ihn in ein tiefes, mit Quecksilber gefülltes Glas. Hierauf zieht man den Vorstoß und Gummiring unter Quecksilber ab, bringt ein flaches Schälchen unter den Bohrer und hebt ihn in das Quecksilber des Zylinders *A* über. Es gelingt so leicht, den Bohrer völlig mit Quecksilber zu füllen. Da beim einfachen Eingießen von Quecksilber die Gashaut, welche an allen größeren Flächen hartnäckig haftet, nicht entfernt werden kann, so mischt sich den aus dem Gestein beim Bohren frei werdenden Gasen immer eine geringe Quantität Luft bei. Um diese bei der Analyse zu eliminieren, muß man stets zwei Versuche machen. Beim ersten Versuche erhält man eine richtige Kohlensäurebestimmung, da die in der Luft enthaltene Menge bekanntlich so gering ist, daß sie in so kleinen Gasquantitäten, wie hier in Frage kommen, vernachlässigt werden kann. Beim zweiten Versuche verfährt man dann in der Weise, daß man in den Bohrer und ebenso in den weiter unten beschriebenen Apparat zur Entnahme der Gase aus dem Bohrer vor der Benutzung längere Zeit Kohlensäure einleitet und so die Gashaut durch Ausspülen mit Kohlensäure vollständig von aller Luft befreit. Als Kohlensäurequelle nehme man immer eine Flasche mit flüssiger Kohlensäure, da diese viel reiner ist als die, welche man mit Säuren aus Marmor entwickeln kann. Der gewöhnliche Marmor ist nämlich so porös, daß die beim Auflösen desselben entstehende Kohlensäure nicht unerhebliche Quantitäten von Luft enthält.

Um aus dem mit Bohrmehl gefüllten Bohrer die Gase zu entnehmen, hebt man denselben mittels eines flachen Schälchens aus dem Zylinder *A*, stellt das Schälchen auf ein gewöhnliches eisernes Stativ und schraubt ihn mittels eines Retortenhalters fest, so daß er senkrecht steht. Hierauf bringt man den Bohrer unter einen Strahl fließendes Wasser, um alles äußerlich anhaftende Bohrmehl zu entfernen, was anderenfalls verhindern würde, daß ein übergezogener Gummiring mit Sicherheit gasdicht anliegt. Dann bringt man den Bohrer mit dem Schälchen in ein

tiefes, mit Quecksilber gefülltes Glas, schiebt einen Gummiring darüber, so daß er in der Nähe des gezackten unteren Endes zu sitzen kommt und führt unter Quecksilber einen Glasvorstoß darüber.

Fig. 12.



Inzwischen hat man den Gasentnahmeapparat, Fig. 12, so aufgestellt, daß die umgekehrt abgesprengte Flasche *E* völlig mit Quecksilber gefüllt ist. Man erreicht dies in einfachster Weise durch Heben der Niveauflasche *G*. Über das untere verengte Ende des Vorstoßes *J* schiebt man einen schwachen Gummiring. Man verschließt dann das untere Ende des Vorstoßes mit dem Finger und hebt Bohrer und Vorstoß in das Quecksilber der abgesprengten Flasche *E*, klemmt den Bohrer mit einem Retortenhalter fest und stellt hierauf die Niveauflasche *G* tief. Hierdurch bildet sich im Inneren des Bohrers ein gasverdünnter Raum, die einzelnen Teile zeigen dann die in Fig. 12 gegebene Anordnung. Die Gummiringe bei *b* und *c* sind durch das darüber stehende Quecksilber völlig gasdicht abgedichtet. Setzt man hierauf an den Hahn *H* eine Quecksilberluftpumpe von der Konstruktion, wie sie auf S. 154 beschrieben ist, so kann man die fraglichen Gase

Fig. 13.

mit Leichtigkeit durch Auspumpen entfernen und zur Analyse bringen.

Die Gasentnahme bietet besondere Schwierigkeiten, wenn gleichzeitig die störenden Einflüsse hoher Temperatur, chemischer Einwirkung und starken mechanischen äußeren Druckes zu überwinden sind, wie solches z. B. bei der Entnahme von Gasen aus Hochöfen der Fall ist. Bunsen und Playfair haben bei ihren Untersuchungen an dem Hochofen in Alfreton in England ein schmiedeeisernes Rohr in die Gicht eingesenkt und dieses mit der Beschickung heruntergehen lassen. Das Rohr bestand aus fünf Stücken, die nach und nach, dem Einsinken entsprechend, angeschraubt wurden.

Cl. Winkler[1]) schlägt eine Einrichtung vor, die aus Fig. 13 in der Form ersichtlich ist, wie sie von Schertel bei seinen Untersuchungen der Freiberger Bleiöfen verwendet wurde. Dieselbe besteht aus drei Röhren, welche sich durch Aneinanderschrauben von entsprechenden Stücken beliebig verlängern lassen. Das äußere Umhüllungsrohr ist unten mit einem angeschweißten Boden versehen, an welchen die beiden inneren Röhren *a* und *b* fest angeschraubt sind. *b* hat dicht über dem Boden eine Anzahl seitlicher Öffnungen, durchbricht aber den Boden nicht, während *a* durch den Boden durchgeht. Beim Gebrauch leitet man einen Strom von Wasser durch *b* ein, der, indem er unten in die Röhre *A* tritt, *a* umspült und dadurch vor der Einwirkung der Hitze schützt. Das Wasser wird bei *c* mit einem Gummischlauch abgeführt. Um eine Verstopfung der Röhre durch Flugstaub zu vermeiden, bringt man während des Einführens einen Asbestpfropfen in die Mündung der Röhre *a*. Die Röhre wird mittels eines Flaschenzuges bis in das unterste Niveau, aus welchem man Gase ziehen will, gesenkt. Man stößt dann den Pfropfen mit einem starken Eisendraht heraus. Will man aus geringeren Tiefen Gasproben nehmen, so geschieht dieses beim Herausziehen der Röhre. Man kann dann die Proben leicht in rascher Aufeinanderfolge erhalten.

Haben die zu entnehmenden Gase geringeren Druck, als der herrschende Atmosphärendruck ist, so muß man sie mittels eines Aspirators ansaugen. Dies kann in einfachster Weise mittels

[1]) Cl. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, S. 7.

zweier gleich großer Umstellflaschen geschehen, die gleiche Halsweite haben.

Fig. 14.

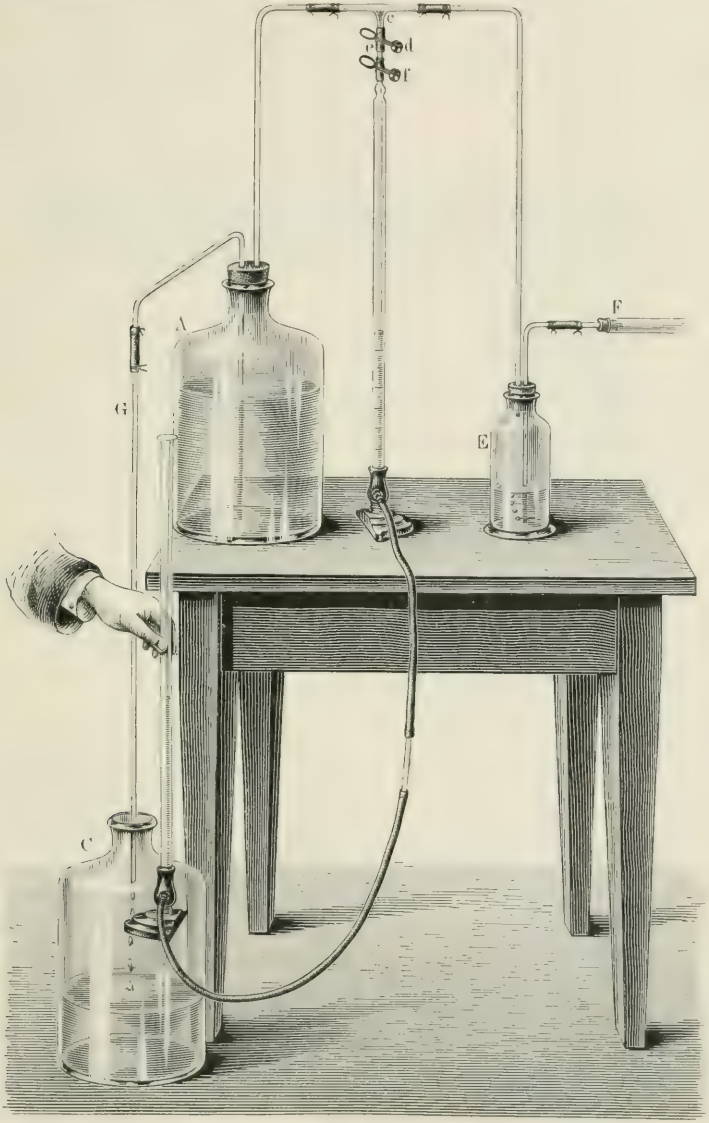


Fig. 14 zeigt eine Anordnung, wie man sie wählt, wenn man gleichzeitig mit einer Gasbürette (siehe S. 26) Proben absaugen

will. Das Wasser läuft aus der Flasche A durch den Heber G nach der Flasche C und saugt dadurch das Gas aus der Röhre F an. Ist alles Wasser aus A abgelaufen, so setzt man die nun gefüllte Flasche C an die Stelle von A und wiederholt die Operation, solange man das Gas abzusaugen beabsichtigt.

Fig. 15.

Sehr handlich sind auch kleine Gummipumpen, wie man solche in jedem Gummigeschäft zu kaufen bekommt (Fig. 15).

Dieselben wirken als Saug- oder Druckpumpen. Der starkwandige Behälter A enthält zwei einfache, einander entgegenwirkende Ventile, so daß man mit der Hand durch Zusammendrücken desselben in dem einen Ansatzschlauch eine Gaskompression hervorrufen kann, worauf dann durch die Elastizität des Gummis der Behälter in seine anfängliche Form zurückgeht und dadurch auf der anderen Seite evakuierend wirkt. Man verwendet entweder Gummilippenventile oder Kegelventile aus Metall; letztere haben den Vorteil, daß sie auch nach Jahren noch wirksam bleiben.

Fig. 16.

Auch hier vergesse man nicht, daß die Gasgemische durch den Gummi verändert werden, man muß darum den Aufsammelapparat vor der Pumpe anbringen.

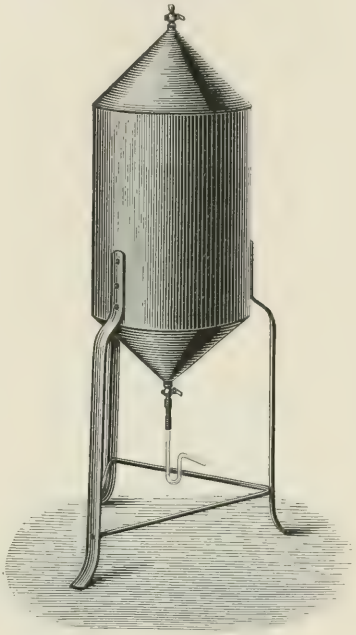
Wo fließendes Wasser zur Verfügung steht, kann man sich mit Vorteil einer Wasserluftpumpe bedienen, von denen der Finkenersche Saugapparat eine der einfachsten ist (Fig. 16). Bei demselben tritt das Wasser unter möglichst hohem Druck durch die enge Röhre a in das weite Rohr c, wobei durch Injektorwirkung aus b Gas angesaugt wird.

Auch Dampf kann zum Ansaugen mit entsprechend konstruierten Apparaten, wie solche die Firma Gebr. Körting liefert, benutzt werden.

Zum Ansaugen und Aufbewahren größerer Gasvolumina bedient man sich zweckmäßig eines Aspirators aus Zinkblech, wie ihn

Fig. 17 darstellt. Derselbe besteht aus einem größeren, auf beiden Seiten konischen, zylindrischen Gefäß, welches durch zwei Hähne dicht abgeschlossen werden kann. — Sollen Gase aus einem Raum entnommen werden, in dem Überdruck herrscht, so kann man die später beschriebenen Gasbüretten direkt als Aspiratoren benutzen, indem man nur einfach eine dünne Glasröhre in das obere Verschlußgummistück schiebt, diese mit Wasser füllt, in den Gasstrom hineinhält und dann durch Senken der Niveauröhre das Gas ansaugt.

Fig. 17.



Sehr große Gasvolumina kann man auch mit maschinell getriebenen Pumpen oder Ventilatoren ansaugen und mittels entsprechender Gasuhren messen.

Gerlach[1]) hat einen Kippaspirator konstruiert, der leicht auf einem dazugehörigen Schubkarren gefahren werden kann.

Das Aufbewahren der Gase erfolgt am besten in durchaus verschmolzenen Glasgefäßen, wie oben beschrieben. Ganz zweckmäßig sind auch Glaskugeln, welche mit Glashähnen geschlossen werden (Fig. 18). — Metallgefäße sollte man für analytische Zwecke nur anwenden, wenn Gase nur kurze Zeit darin zu verweilen haben. Sie haben den großen Vorteil der Unzerbrechlichkeit und sind besonders geeignet zum Transport größerer Quantitäten von Gas. — Gummisäcke sind ganz zu verwerfen, da sich Gasgemische in kürzester Zeit darin in ihrer Zusammensetzung ändern.

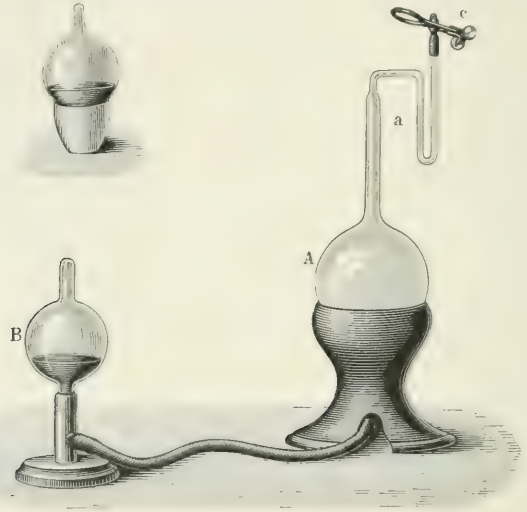
Fig. 18.

[1]) H. Wislicenus, Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden, Heft 3.

Will man eine größere Quantität Gas aufsammeln und während eines längeren Zeitraumes zu Analysen bereithalten, so muß das Verdrängen der zu entnehmenden Gasproben unbedingt mit Quecksilber geschehen. Es ist schlechterdings untunlich, hierzu Wasser zu benutzen, da dieses wegen der nach Druck und Temperatur wechselnden Absorptionen fortwährende Änderungen bedingen würde. Auch in Salzlösungen, Glyzerin und Ölen sind Gase durchaus nicht unlöslich.

Fig. 20.

Fig. 19.



Als Gasometer bedient man sich sehr zweckmäßig des in Fig. 19 gegebenen Apparates, welcher sich seit Jahren im Dresdener Laboratorium bewährt hat.

Die große Gaskugel A dient als Gasreservoir, dieselbe steht oben mit der doppelt gebogenen Kapillare a, unten durch den Gummischlauch mit dem Niveaugefäß B in Verbindung. Die Kapillare a wird durch ein Gummistück und Quetschhahn geschlossen.

Zum Gebrauch füllt man den Apparat mit Quecksilber. Durch Heben oder Senken des Niveaugefäßes kann man leicht beliebig Gas austreiben oder einsaugen. Sollen Gase länger aufgehoben werden, so füllt man mittels einer kleinen Pipette von c aus die Kapillare a mit Quecksilber; es findet dann absoluter Schluß statt.

In einem derartigen Apparate lassen sich Gase unbeschränkte Zeit unverändert aufbewahren.

Sehr zweckmäßig sind auch kleine Glaskugeln, Fig. 20, die innerhalb einer Quecksilberwanne mit dem Gase gefüllt werden, welche man in kleinen Porzellantiegeln stehend aufbewahrt. Die Gase werden aus diesen mit den später zu beschreibenden Gaspipetten herausgenommen. — Für viele Zwecke sehr brauchbare Gasometer kann man sich leicht aus Vorlagen vermittelst eines Gummistopfens und mehrerer enger Glasröhren herstellen, wenn man sie in der

Fig. 21.

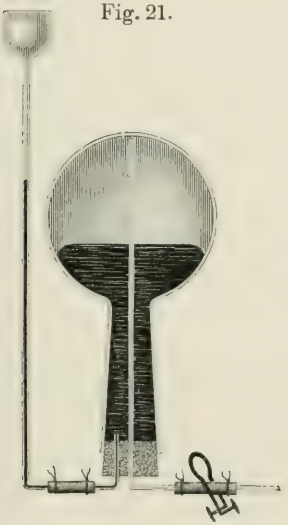
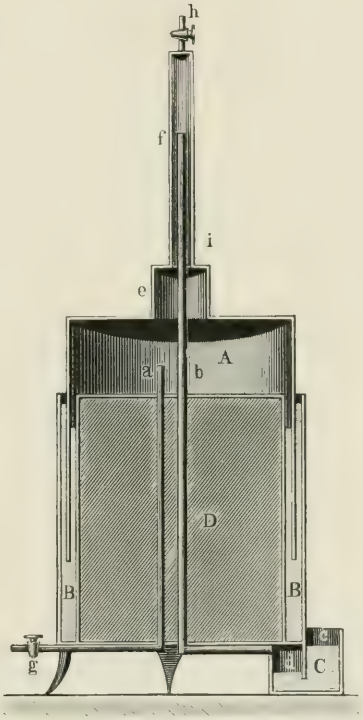


Fig. 22.



aus Fig. 21 ersichtlichen Weise anordnet. — Handelt es sich darum, große Quantitäten von Gas aufzufangen und aufzubewahren, so bedient man sich zweckmäßig aus verbleitem Eisenblech hergestellter Glockengasometer, die mit einer konzentrierten Lösung von Chlormagnesium abgeschlossen sind. Die in den Laboratorien gebräuchlichen Blechgasometer sind nicht praktisch, weil die Gase über großen Massen von Flüssigkeiten aufbewahrt werden, welche zwecks Füllung und Entleerung stets erneuert werden

müssen, so daß die Gase durch die in den Flüssigkeiten enthaltenen absorbierten Gase nicht unerhebliche Verunreinigungen erfahren. Fig. 22 zeigt eine Einrichtung, welche gestattet, mit Hilfe von ganz wenig Flüssigkeit vollständig gasdichten Abschluß zu erreichen. Der Gasometer wird gebildet durch die Glocke A, welche in den zylindrischen, ringförmigen Raum B, der mit Chlormagnesiumlösung gefüllt ist, eintaucht. Der schraffiert gezeichnete Teil D ist ein oben und unten völlig abgeschlossener Hohlzylinder, durch welchen die beiden eisernen Röhren a und b gehen. C ist ein seitlich angelötetes viereckiges Gefäß, welches bei c offen ist und mit der starken eisernen Röhre b in Verbindung steht. Dieses Gefäß hat eine Scheidewand d, die nicht ganz auf den Boden reicht. Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, von c aus ein Gasentbindungsrohr einzuführen, um den Gasometer zu füllen. C ist ebenfalls mit Chlormagnesiumlösung gefüllt. Die Glocke A hat in der Mitte einen zylindrischen Aufsatz e, an welchen die Röhre f angelötet ist. Bei i ist in ein durchlöchertes Blech ein Ring eingesetzt, welcher als Führung für die Glocke dient, so daß diese gezwungen ist, sich stets senkrecht stehend auf und ab zu bewegen. Will man den Gasometer füllen und dabei alle Luft ausschließen, so saugt man zunächst von h aus alle Luft aus dem Apparat und läßt hierauf das Gas durch C eintreten. Die Entleerung erfolgt durch den Hahn g.

Fig. 23.

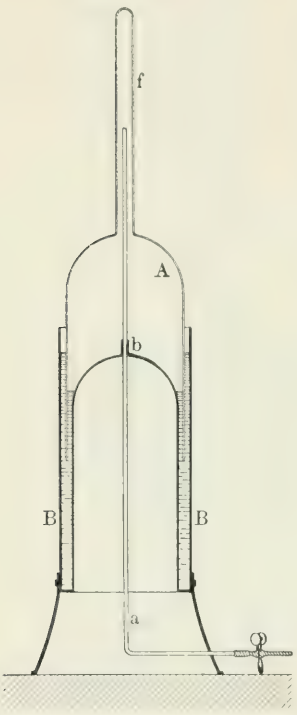
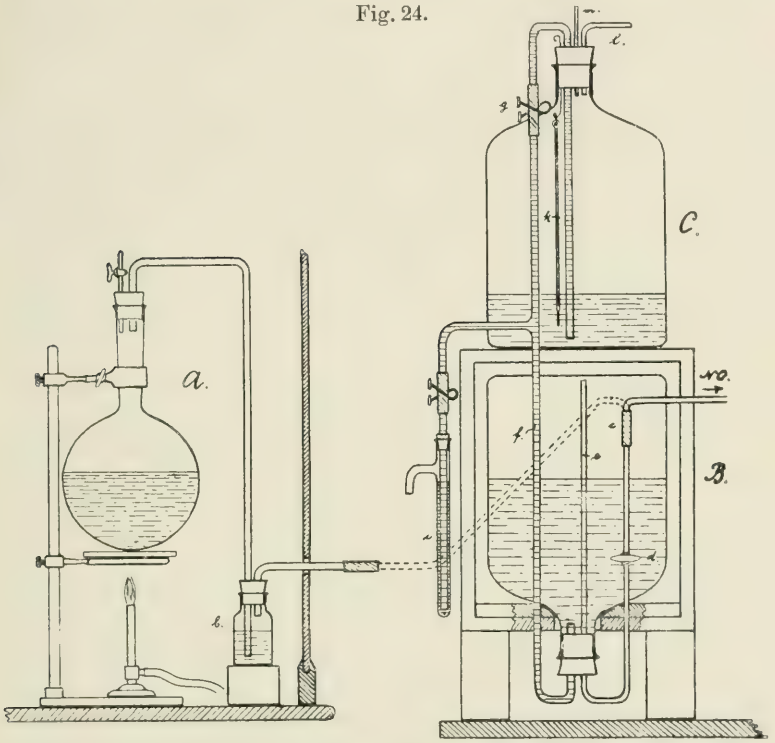


Fig. 23 zeigt eine Einrichtung, die für Gasometer von 1 bis 3 Liter sehr praktisch ist. A ist eine gläserne Glocke mit dem oben geschlossenen Ansatzrohr f. Die Glocke kann sich in dem Ringraum B des aus Kupfer[1]) hergestellten Reservoirs auf und

[1]) Aus Zinkblech kann man den Gasometer nicht machen, da Zink im Laufe der Zeit etwas Wasserstoff entwickelt.

ab bewegen. Mittels des Glasrohres *a*, welches bei *b* mit Siegellack in einen kurzen Rohrstutzen fest eingesetzt ist, kann der Gasometer gefüllt und entleert werden. Da die Gase nur mit sehr wenig Flüssigkeit in Berührung kommen, so ändern sie in

Fig. 24.



diesem Gasometer ihre Zusammensetzung ganz langsam. Fig. 24 zeigt einen Gasometer, der von F. Foerster und Max Koch angegeben worden ist, den man sich leicht aus gewöhnlichen Glasflaschen herstellen kann. Foerster und Koch haben denselben mit Vorteil zur Aufbewahrung von Stickoxydgas benutzt.

Zweiter Abschnitt.

Die Analyse der Gase.

Für die eigentliche Analyse bieten sich je nach der Natur der Gase verschiedene Wege. Man kann Gasgemische analysieren:

1. durch nacheinander folgende Absorption der einzelnen Bestandteile und darauf folgende volumetrische Bestimmung;
2. durch Absorption und titrimetrische oder gewichtsanalytische Bestimmung;
3. durch Verbrennung und volumetrische oder gewichtsanalytische Bestimmung der Verbrennungsprodukte.

Die erste Arbeit ist unter allen Umständen das Messen der Gase.

I. Allgemeines über das Messen der Gase.

Es liegt in der Natur der Gase, daß man im allgemeinen deren Quantität besser durch Messung des Volumens, als durch Bestimmung des Gewichtes ermittelt. Eine der wichtigsten Arbeiten bei Gasanalysen ist daher die Messung der Gase.

Das Volumen der Gase wird beeinflußt durch Druck, Temperatur und Tension etwa vorhandener Flüssigkeiten.

Nach dem Boyleschen Gesetz sind die Dichtigkeit und der Druck eines Gases einander proportional.

Nach dem Gay-Lussacschen Gesetz dehnen sich die Gase gleich stark aus, und zwar um $^1/_{273}$ ihres auf 0^0 bezogenen Volumens für jeden Temperaturgrad.

Die Tension der Sperrflüssigkeiten oder Absorptionsmittel bewirkt eine Vergrößerung des Volumens; dieselbe ist abhängig von der Temperatur, aber unabhängig vom Druck und je nach der chemischen Natur der fraglichen Flüssigkeiten verschieden.

Direkt miteinander vergleichbar sind nur Volumina, die auf gleichen Druck und gleiche Temperatur reduziert sind, unter Berücksichtigung der Tension der Flüssigkeiten.

Vergleichende Gasmessungen können ausgeführt werden, entweder:

1. bei wechselndem Volumen, wechselndem Druck und wechselnder Temperatur;
2. bei wechselndem Volumen, konstantem Druck und konstanter Temperatur;
3. bei konstantem Volumen, konstanter Temperatur und wechselndem Druck;
4. bei wechselndem Volumen, konstantem Druck und wechselnder Temperatur.

Im ersten Fall müssen die gefundenen Gasvolumina durch Rechnung auf gleichen Druck und Temperatur reduziert werden.

In den Fällen 2. und 3. können die gefundenen Werte direkt verglichen werden, da ja Dichtigkeit und Druck einander proportional sind.

II. Apparate zur Gasanalyse mit Wasser als Sperrflüssigkeit.

A. Die Gasbüretten.

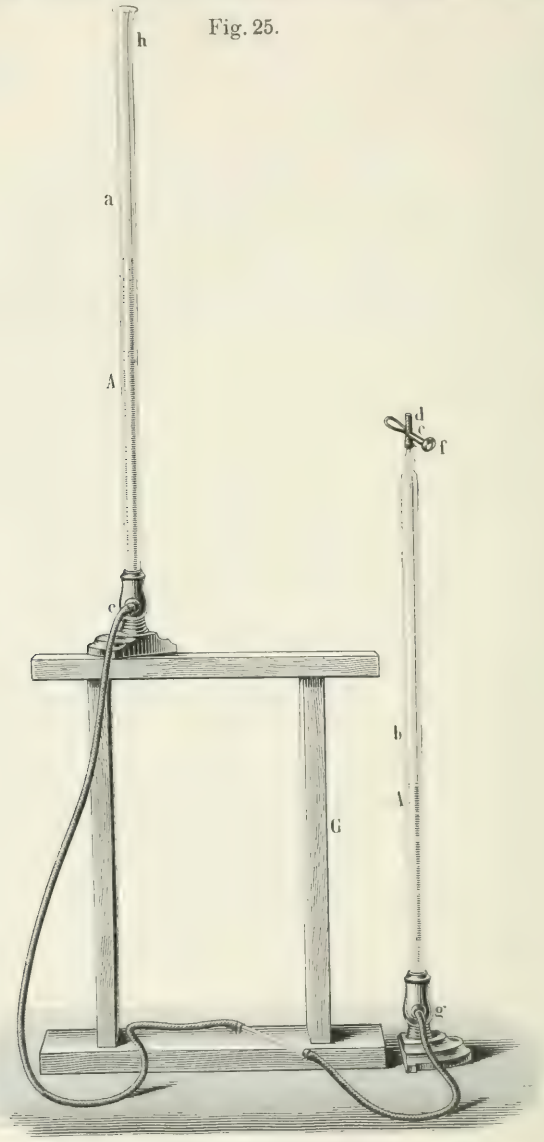
1. Die einfache Gasbürette (Fig. 25)

besteht aus den beiden Glasröhren *a* und *b*, welche in eiserne Füße eingesetzt sind und durch einen etwa 120 cm langen, sehr dünnen Gummischlauch miteinander in Verbindung stehen. Der Gummischlauch ist, um das Reinigen der Bürette zu erleichtern, in der Mitte zerschnitten, die dadurch entstehenden Enden sind durch ein Stück Glasrohr verbunden. Die Röhren *a* und *b* sind innerhalb der Füße rechtwinkelig umgebogen und konisch verengt; das aus dem Eisen herausragende Ende hat etwa 4 mm äußeren Durchmesser und ist etwas aufgekröpft, so daß ein übergezogener Gummischlauch mittels einer Drahtligatur vollständig fest daran angemacht werden kann.

Die Röhre *b*, die Meßröhre, verläuft an ihrem oberen Ende in das etwa $^1/_2$ bis 1 mm weite, 3 cm lange, starkwandige Röhrchen *c*, an welches ein kurzes Stück neuer schwarzer Gummischlauch *d* mit einer Drahtligatur befestigt ist; ein Mohrscher Quetschhahn schließt, indem man das Gummistück dicht hinter der Glasröhre zuklemmt, dieselbe in vollständig genügender Weise ab. Ich

erwähne hier, daß ich anfangs die Bürette durch einen Glashahn abschloß, beim Gebrauch aber gefunden habe, daß es viel leichter

Fig. 25.



ist, ganz exakt schließende Gummiverschlüsse und Verbindungen herzustellen, als völlig schließende Glashähne, ganz abgesehen

davon, daß durch Weglassen des Glashahnes der Apparat weniger zerbrechlich und billiger wird. Da ferner, wie aus der Beschreibung der vollständigen Analyse hervorgehen wird, die Gummiverbindungen nicht oder nur mit ganz geringen Quantitäten des Absorptionsmittels in Berührung kommen, so hat man ein Schlüpfrigwerden und dadurch herbeigeführtes Abfahren von den Glasröhren nicht zu befürchten. Bei dieser Gelegenheit möchte ich besonders hervorheben, daß, gleichgültig ob man Glashähne oder Gummistücke anwendet, ein von Zeit zu Zeit wiederholtes Kontrollieren derselben auf ihre Dichtheit unerläßlich ist. Nach dem Gebrauch nehme man immer die Klemmen von den Gummischläuchen ab, was wesentlich zu deren guter Erhaltung beiträgt.

Da das Glasrohr *c* sehr eng ist, so entsteht dadurch, daß man unter dem Gummischlauch Ablesungen nicht machen kann und der Quetschhahn natürlich nicht immer in ganz gleicher Weise hinter der Röhre angesetzt wird, kein Fehler. Die Volumendifferenzen liegen, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, weit unter den Zehntelkubikzentimetern; Größen, die bei Untersuchungen, welche nicht über Quecksilber angestellt werden, vollständig vernachlässigt werden können.

Die Meßröhre *b* ist in 100 ccm geteilt, so daß der unterste Teilstrich sich etwas über dem eisernen Fuß befindet. Die Kubikzentimeter sind in Fünftel geteilt, die Zahlen so angeschrieben, daß dieselben an der einen Seite herauf-, an der anderen herunterlaufen. Die Röhre *a*, die ich die Niveauröhre nennen will, ist an ihrem oberen Ende *h* trichterförmig erweitert, um ein leichtes Eingießen von Flüssigkeiten zu gestatten.

Da die einfache Bürette an sich das Analysieren der in Wasser nicht zu stark löslichen Gasgemische gestattet und ich dieselbe, ehe ich auf die Konstruktion der nachfolgenden Apparate kam, mit gutem Erfolg zur Analyse benutzt habe, so beschreibe ich zunächst das Verfahren, mittels dessen es möglich ist, mit dieser einfachsten Konstruktion einer Gasbürette Analysen anzustellen.

Handhabung der Gasbürette.

Man füllt die Röhren *a* und *b* mit Wasser, wobei man Sorge tragen muß, daß alle Luft aus dem Gummischlauch ausgetrieben wird, was durch passendes Heben oder Senken der Röhren erreicht werden kann, und verbindet hierauf mittels eines mit Wasser gefüllten Glas- oder Gummirohres

die Bürette mit dem das Gas enthaltenden Raum. (Das Verbindungsrohr läßt sich leicht durch Heben der Niveauröhre mit Wasser füllen.)

Um nun die Bürette mit dem zu untersuchenden Gas zu füllen, faßt man das Rohr *a* mit der linken Hand, klemmt durch Andrücken des kleinen Fingers an die innere Fläche der Hand den Schlauch bei *e* ab und gießt das in *a* befindliche Wasser aus. Öffnet man hierauf den Quetschhahn *f*, während man die Niveauröhre auf den Fußboden des Zimmers stellt, so fließt das in der Meßröhre befindliche Wasser nach derselben und aspiriert das zu untersuchende Gas. Ist das Rohr *b* ganz mit Gas gefüllt, so schließt man den Quetschhahn *f* und bringt, nachdem die Flüssigkeit von den Wandungen der Röhren zusammengelaufen ist, durch Heben oder Senken derselben, wobei man beide an ihren Füßen in die Hände nimmt, das Gas auf den Druck der äußeren Atmosphäre, was bekanntlich erreicht ist, wenn die Flüssigkeitsniveaus in den Röhren in einer Ebene liegen. Hierauf liest man an der Teilung die Größe des eingeschlossenen Gasvolumens ab.

Um genau 100 ccm abzumessen, saugt man zweckmäßig etwas mehr als 100 ccm Gas in die Bürette, schließt dieselbe mit dem Quetschhahn und drückt dann durch Heben der Niveauröhre das Gasvolumen bis zur entsprechenden Marke zusammen. Kneift man hierauf den Gummischlauch bei *g* mit den Fingern zusammen, so braucht man nur den Quetschhahn *f* für einen Moment zu öffnen; der Überschuß des vorhandenen Gases strömt aus, und man behält genau 100 ccm von dem gerade herrschenden Atmosphärendruck zurück.

Um nun möglichst viel von irgend einem Absorptionsmittel in die Bürette bringen zu können, verdünnt man durch Senken der Niveauröhre das eingeschlossene Gas, bis es anfängt, in den Gummischlauch zu treten, klemmt dann mit der inneren Hand und dem kleinen Finger den Schlauch bei *e* ab und gießt alle Flüssigkeit aus der Röhre *a*. Hierauf füllt man Absorptionsmittel in die Röhre *a* und hebt dieselbe so weit, als es der Gummischlauch gestattet; es tritt so ein beträchtliches Quantum Reagens ein, was durch das im Schlauch enthaltene Wasser etwas verdünnt wird.

Man bringt nun, nachdem man den Schlauch bei *g* mit der Hand zugeklemmt hat, durch heftiges Schütteln das Gas in innigste Berührung mit dem Absorptionsmittel. Nimmt das Volumen des eingeschlossenen Gases nicht mehr ab, so mißt man auf die oben beschriebene Weise das Endvolumen. Die Differenz der Volumina wurde von dem absorbierten Gas eingenommen.

Die Vorzüge dieser einfachen Gasbürette gegen die mir bekannt gewordenen derartigen Einrichtungen sind folgende:

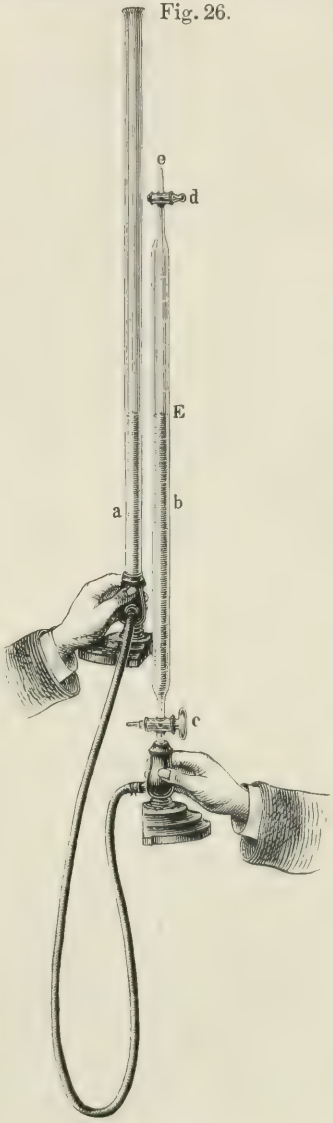
1. Leichtere und schnellere Handhabung, da beide Röhren ganz frei im Raum bewegt werden können und das Einstellen in gleiches Niveau nicht durch immerhin enge Hähne erfolgen muß, sondern durch Heben oder Senken eines Rohres augenblicklich geschehen kann.

2. Die Möglichkeit, durch Heben oder Senken eines der Rohre das zu untersuchende Gas unter sehr verschiedenen Druck setzen zu können, wodurch es leicht ist, von Anfang der Untersuchung an Gas mit viel Absorptionsmittel in Berührung zu bringen.

3. Die leichtere Reinigung der einfachen Glasröhren, die geringere Zerbrechlichkeit bei größerer Billigkeit.

Hat man Gase zu analysieren, die sehr beträchtlich löslich in Wasser sind, wozu schon die Kohlensäure gehört, wenn ihr Partialdruck nicht ein sehr geringer ist, wie z. B. im Leuchtgas und in Flammengasen, so kann man das Anfangsvolumen nicht durch Auffangen über wässerigen Flüssigkeiten bestimmen (auch nicht über mit den Gasen gesättigtem Wasser); man muß dann eine Gasbürette anwenden, die ich, da sie eine Abänderung des Winklerschen Apparates ist, die abgeänderte Winklersche Gasbürette nennen will.

Fig. 26.



2. Die abgeänderte Winklersche Gasbürette (Fig. 26).

Die abgeänderte Winklersche Gasbürette besteht aus der Niveauröhre *a* und der Meßröhre *b*, welche durch einen ungefähr 120 cm langen dünnen Gummischlauch verbunden sind und in eisernen Füßen stecken. Die Meßröhre *b* wird gebildet aus einem etwa 100 ccm fassenden Glasrohr, welches dicht über dem Fuß von einem Dreiweghahn *c*, oben durch einen einfachen Glashahn *d* begrenzt ist. Der Raum zwischen den beiden Hähnen ist in genau 100 Tle., diese in Fünftel geteilt. Der obere Glashahn *d* muß in ein nur $^1/_2$ bis 1 mm weites, dickwandiges Rohr *e* auslaufen, damit nicht in demselben beim Hin- und Herfüllen von Gasen Bläschen derselben hängen bleiben können. — An Stelle des oberen Hahnes *d* kann auch

der bei der einfachen Gasbürette verwendete Verschluß mittels eines Stückes Gummischlauch mit Quetschhahn treten.

Um mit dieser Bürette in Wasser leicht lösliche Gase zu messen, trocknet man zunächst das Meßrohr *b*, indem man es mit wenigen Kubikzentimetern absoluten Alkohols und nach dem Auslaufen desselben mit etwas Äther ausspült, welchen letzteren man direkt durch Durchsaugen des zu analysierenden Gases verdunstet, was man sehr zweckmäßig mit den S. 18 beschriebenen Aspiratoren erreichen kann.

Man verbindet dabei mittels Gummi- oder besser Glasröhren das Ende *e* der Bürette mit dem das zu untersuchende Gas enthaltenden Raum und stellt den Dreiweghahn so, daß die Längsbohrung des Hahnzapfens mit dem Inneren der Bürette kommuniziert. Den Hahn verbindet man mit der Saugpumpe. Nach längerem Durchsaugen schließt man zunächst den unteren, dann den oberen Hahn. Ist Überdruck in der Bürette, so bringt man durch momentanes Öffnen des oberen Hahnes das eingeschlossene Gas auf den Druck der Atmosphäre. Hierauf füllt man die übrigen Teile der Bürette mit Wasser, indem man durch die Längsbohrung des Dreiweghahnes, der zu diesem Zweck so gestellt sein muß, daß dieselbe mit dem langen Gummischlauch kommuniziert, die Luft austreibt. Das Wasser muß vorher mit den in demselben wenig löslichen Gasen des zu untersuchenden Gemisches gesättigt sein. Enthält das Gemisch sehr stark lösliche Gase, so absorbiert man dieselben, nachdem man den Dreiweghahn so gestellt hat, daß Meßrohr und Niveaurohr miteinander kommunizieren, direkt in der Bürette durch Schütteln derselben mit dem darin enthaltenen Wasser.

In dem Falle, daß zwei stark lösliche Gase miteinander gemischt sind, absorbiert man beide mit Wasser und bestimmt dann eines derselben in der Lösung durch Titrieren, was dann immer möglich ist. Man wird bei der Analyse der sehr stark löslichen Gase überhaupt, mit einigen ganz seltenen Ausnahmen, besser tun, größere Quantitäten derselben durch passende Apparate zu leiten, in welchen Absorptionsmittel von bekanntem Gehalt sind, und durch Titrieren die Menge des unverbrauchten Reagens bestimmen.

Absorptionsmittel zur Bestimmung der anderen, in Wasser nur wenig löslichen Bestandteile führt man durch die Längs-

bohrung des Hahnes mit einem angesteckten Gummistück und Trichter in die Bürette ein. Die Handhabung ist im übrigen wie die der einfachen Gasbürette.

Die Genauigkeit, die bei der Absorption in den Büretten erreicht werden kann, ist jedoch wegen der Löslichkeit der Gase in Wasser keine sehr große, die Anwendbarkeit derselben nur eine beschränkte, da nur solche Absorptionsmittel gebraucht werden können, die Gummi nicht stark angreifen; ferner muß der Apparat nach jeder Analyse gereinigt, das Absorptionsmittel häufig erneuert werden.

Alle diese Nachteile fallen weg, wenn man die Absorption nach dem Vorgang Doyères in besonderen Apparaten vornimmt, durch Kombination der Gasbüretten mit den Gaspipetten.

B. Die Absorptionspipetten.

Die Gaspipetten, deren man so viele haben muß, als das zu analysierende Gasgemisch absorbierbare Bestandteile enthält, dienen zur Aufbewahrung der Reagenzien und ermöglichen durch ihre Konstruktion ein inniges Zusammenbringen derselben mit den Gasen.

Je nach der Natur der Reagenzien bedient man sich folgender verschiedener Formen:

1. Die einfache Absorptionspipette

ist entstanden aus Ettlings Gaspipette, die von Doyère zuerst zu Gasabsorptionen benutzt worden ist, und dient zur Aufnahme solcher Absorptionsmittel, welche, wie rauchende Schwefelsäure, Brom, rauchende Salpetersäure usw., Gummi stark angreifen (s. II. Teil). Dieselbe besteht (Fig. 27) aus zwei großen Kugeln *a* und *b*, welche durch die Röhre *d* miteinander kommunizieren, und dem doppelt gebogenen $^1/_2$ bis 1 mm weiten, ganz starkwandigen Glasrohr *c*, welches ich das Kapillarrohr nennen will. Kugel *a* faßt etwa 100 ccm, *b* 150 ccm, damit, wenn *b* mit 100 ccm Gas erfüllt ist, noch hinlänglicher Raum für das Absorptionsmittel darin bleibt. Um die Pipette vor dem Zerbrechen zu schützen und eine leichtere Handhabung zu ermöglichen, ist sie auf eine mit Fuß versehene Holz- oder Eisenfassung geschraubt. Wegen des verschiedenen Verhaltens von Holz und Glas gegen Temperaturschwankungen und die Feuchtigkeit der Luft tut man

gut, den Glaskörper in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise nur an drei Stellen mit Blechbändern durch Gips zu befestigen.

Fig. 27.

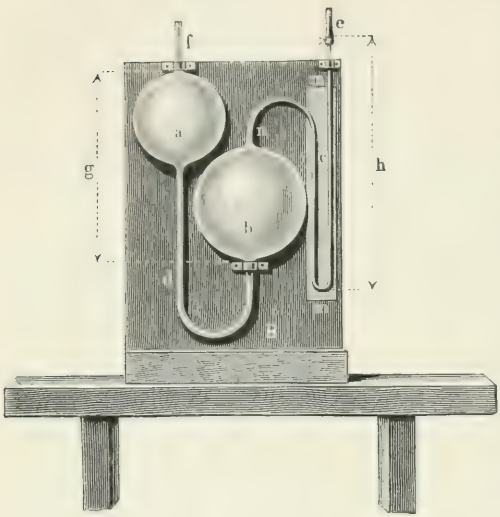
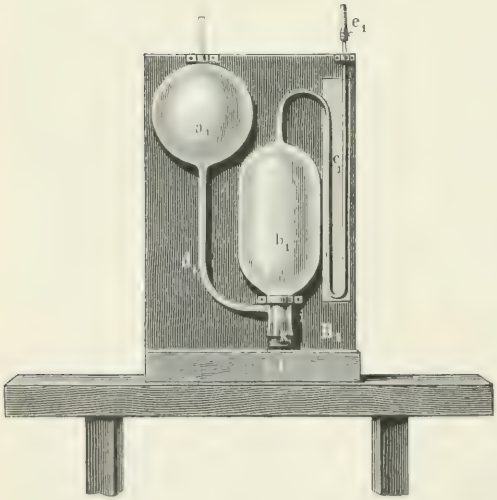


Fig. 28.



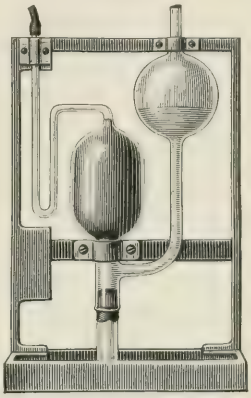
und zwar so, daß die Kapillarröhre 2 bis 3 cm über die Holzfassung hinausragt. Über das hervorragende Ende derselben ist ein kurzes Stück Gummischlauch halb übergeschoben und mit einer Drahtligatur befestigt. Der Abstand h muß größer sein als die Höhe g, wodurch es möglich wird, ein Gas zwischen zwei Flüssigkeitssäulen in der Pipette abzusperren. Bei m ist, um den Flüssigkeitsfaden in der Kapillare erkennbarer zu machen, eine weiße Porzellanplatte eingelassen.

2. Die einfache Absorptionspipette für feste und flüssige Reagenzien.

Dieselbe ist wie die einfache Absorptionspipette konstruiert, mit dem Unterschiede, daß sich an Stelle der Kugel b, Fig. 28, ein zylindrischer Teil b_1 befindet, welcher durch den halsförmigen Ansatz i und die Durchbohrung l der Holzfassung mit festen Körpern gefüllt werden kann. Der Hals i wird durch einen mit Drahtligatur versehenen Kork oder Gummistopfen verschlossen.

Einen sehr guten Verschluß erreicht man auch durch Einschieben einer starken, oben zugeschmolzenen Glasröhre, über welche ein Gummiring gezogen ist. Es bietet das den Vorteil, daß nur ein ganz schmaler Streifen Gummi unter dem Einfluß des Reagens steht (Fig. 29).

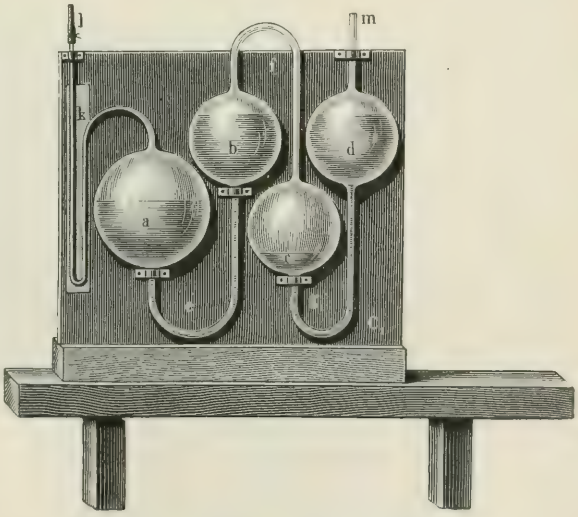
Fig. 29.



3. Die zusammengesetzten Absorptionspipetten.

Reagenzien, die durch Sauerstoff Veränderung erleiden, also pyrogallussaures Kali, Kupferchlorür, Eisenoxydulsalze u. a. m., können natürlich in der oben beschriebenen Form der Pipette nicht aufbewahrt werden, da das in der Kugel *a* befindliche Reagens durch Berührung mit der Luft in der kürzesten Zeit unwirksam werden würde. Um diesen Übelstand zu beseitigen, habe ich diese Reagenzien unter einer Schicht hochsiedenden Petroleums anzuwenden gesucht, nachdem ich mich vorher durch Versuche überzeugt hatte, daß die Tension desselben, bedingt durch seine Löslichkeit im Reagens, keinen merklichen Fehler veranlasse; es stellte sich jedoch sehr bald heraus, daß solche Kohlenwasserstoffe den Zutritt des Sauerstoffs der Luft zwar erheblich vermindern, aber keineswegs in genügender Weise abzuhalten vermögen. Die Verfolgung dieses Gegenstandes führte zur Konstruktion der zusammengesetzten Absorptionspipette (Fig. 30).

Fig. 30.



Dieselbe gestattet die Anwendung der fraglichen Reagenzien unter einer leicht beweglichen, von Sauerstoff freien Atmosphäre und hat außerdem noch den großen Vorzug, daß die Forderung, das gebrauchte Reagens sei mit den von ihm nicht stark absorbierbaren Bestandteilen des zu untersuchenden Gases gesättigt, dauernd vollständig erfüllt werden kann.

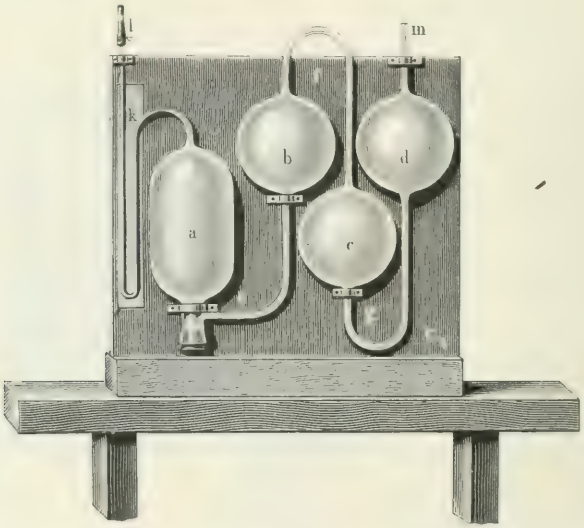
Dieselbe besteht aus der großen Glaskugel *a* von etwa 150 ccm Inhalt und den drei kleineren, nur 100 ccm fassenden Kugeln *b*, *c*, *d*, welche durch die gebogenen Röhren *e*, *f* und *g* miteinander kommunizieren und in das doppelt gebogene Kapillarrohr *k* auslaufen.

Das Kugelsystem ist unter Berücksichtigung der bei der einfachen Pipette angegebenen Vorsichtsmaßregeln auf einer Holzfassung befestigt.

4. Die zusammengesetzte Absorptionspipette für feste und flüssige Reagenzien.

Die Konstruktion derselben ist aus Fig. 31 und dem oben Gesagten verständlich.

Fig. 31.



Um die zusammengesetzten Pipetten für den Gebrauch vorzurichten, füllt man sie, nachdem man die etwa notwendigen festen Körper hineingebracht hat, zunächst durch langsames Hin-

durchleiten des zu untersuchenden Gases mit demselben vollständig an, gießt hierauf von *m* aus etwas Wasser in die Kugel *d*, so daß sich bei *g* ein hydraulischer Schluß bildet, und setzt, nachdem man das Gummistück *l* mit einem Quetschhahn geschlossen hat, in dasselbe ein mindestens 1 m langes, dünnes Glasrohr, an dessen oberes Ende man mittels eines Gummistückes einen Trichter angesteckt hat.

Gießt man nun das Reagens in den Trichter, so gelingt es leicht, dasselbe wegen des starken Druckes, den es in der langen Röhre ausübt, in kurzer Zeit durch die Kapillare *k* in die Kugel bzw. das zylindrische Gefäß *a* zu bringen, was durch vorsichtiges Saugen an der Röhre *m* noch mehr beschleunigt werden kann.

Den hierbei in der Kugel *a* verbleibenden Gasrest treibt man, nachdem etwa 100 ccm Reagens eingeflossen sind und man vorher die Kugel *d* mit Wasser fast vollgefüllt hat, durch Einblasen von Luft in *m* durch die lange aufgesetzte Röhre aus. Ist das Reagens vollständig eingebracht, so schließt man die Pipette bei *l*, schüttelt sie einige Zeit, um aus der Kugel *b* die darin enthaltenen, vom Reagens absorbierbaren Gase zu entfernen, und saugt schließlich, nachdem man etwaige Gasblasen, die noch in *a* enthalten sind, ausgetrieben hat, bei *m* so viel Gas aus der Kugel *b*, daß die in *d* befindliche Flüssigkeit in die Kugel *c* tritt und dieselbe vollständig erfüllt. Sollte die im Anfang eingegossene Wassermenge nicht hinreichend sein, so muß dieselbe nachträglich noch etwas vermehrt werden.

Bei der so vorgerichteten Pipette sind die Röhren *k*, *e* und die Kugel *a* mit Absorptionsmittel, der Raum von *b* und *f* mit einem von Sauerstoff freien Gas, *c*, *g* mit Wasser und *d* mit Luft erfüllt (Fig. 30).

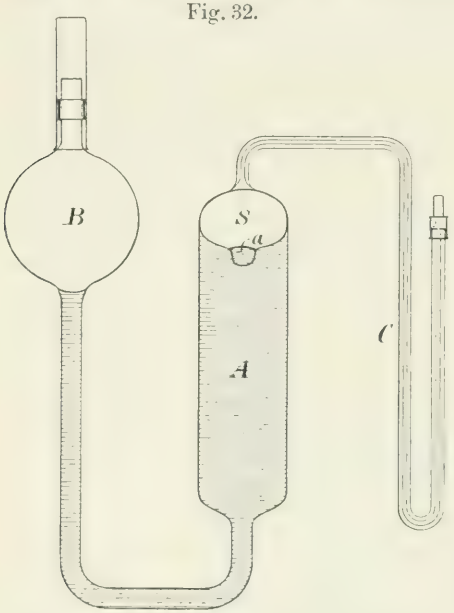
Während das Reagens in der einfachen Pipette nur bei fortwährendem Gebrauch als mit Gas gesättigt angesehen werden kann, so bleibt es in der zusammengesetzten Pipette außerordentlich lange Zeit gesättigt, da die Diffusion durch die absperrenden 100 ccm Wasser und die enge Röhre *g* erfolgen muß, was mehr eine theoretische Möglichkeit ist und für die Anwendung der Pipette einen vollständig zu vernachlässigenden Fehler bedingt.

Wendet man bei der Analyse von Gasen mit Wasser gefüllte Büretten und ganz mit Reagenzien gefüllte Absorptionspipetten an, so erhält man nur genaue Werte, wenn die Flüssig-

keiten mit den Gasen gesättigt sind, die sie nicht chemisch absorbieren.

Diese Sättigung erhält sich von selbst, wenn mit denselben Apparaten Analysen von Gasen gemacht werden, die nicht sehr wesentlich verschieden zusammengesetzt sind. Verwendet man aber z. B. eine Ätzkalipipette in einem Fall für die Analyse eines Leuchtgases, und dann sofort für die Analyse von Flammgasen, so können durch die Löslichkeit der Gase in der Ätzkalilösung sehr erhebliche Fehler entstehen. Man vermeidet diese Fehler vollständig, wenn man mit wenig Reagens in mit Quecksilber gefüllten Pipetten arbeitet (s. S. 49). Dies hat aber den Nachteil, daß man für jede Absorption frisches Reagens in die Pipette füllen muß, und daß die Pipetten ziemlich viel Quecksilber erfordern, abgesehen davon, daß gewisse Reagenzien, wie rauchende Schwefelsäure oder Brom, mit dem Quecksilber reagieren. Ich habe darum versucht, die Forderung, den Absorptionsfehler zu vermeiden, indem man die Gase nur mit so viel Reagens in Berührung bringt, als zur Absorption nötig ist, durch eine passende Konstruktion der Apparate zu erreichen.

Fig. 32.



Es gelingt dies vollständig, wenn man der Pipette die in Fig. 32 gezeichnete Form gibt.

Die Pipette besteht aus dem zylindrischen Rohr *A*, in welchem sich ein Schwimmkörper *S* befindet, der Kugel *B* und der Kapillare *C*.

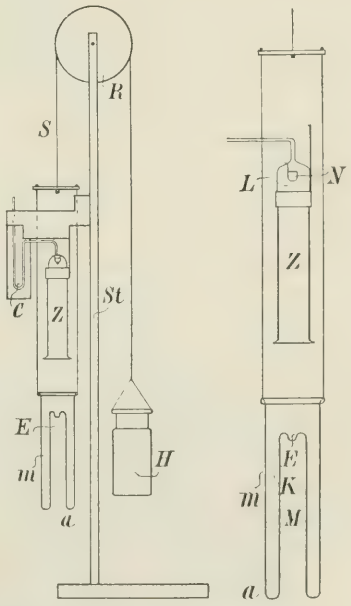
Der Schwimmkörper ist durch eingebrachtes Quecksilber so abgestimmt, daß er durch sein Gewicht zu etwa $^2{}_3$ in das Reagens eintaucht. Führt man in eine derartige Pipette ein Gas ein, so

trennt der Schwimmkörper das Gas von der Hauptmasse des Reagens. Das Gas kommt nur mit der Flüssigkeit in Berührung, die an den Wänden hängen bleibt. P. Petschek hat mit diesem Instrument eine Anzahl von Vergleichsanalysen ausgeführt, welche lehrten, daß man so den Absorptionsfehler auf ein sehr geringes Maß herabbringen kann. Kohlensäurebestimmungen in Rohäthylenen ergaben:

In der gewöhnlichen Pipette für technische Gasanalysen	In der Quecksilberpipette	In der Schwimmerpipette
13,8	13,6	13,6
1,2	0,7	0,6

In Fig. 33 ist eine Pipette angegeben, die sich dazu eignet, um Gase mit kleinen Quantitäten von Brom zusammenzubringen. Dasselbe wird gebildet aus der Glocke *Z* und dem auf und ab beweglich aufgehängten Reservoirgefäß *M*. Die Glocke ist durch einen Arm fest an das Stativ *St* gemacht. Das Reservoirgefäß ist aus zwei Glasröhren *m* und *k* gebildet, die bei *a* miteinander verschmolzen sind, so daß sie einen ringförmigen Hohlraum zur Aufnahme des Reagens bilden. Die innere Röhre ist oben zugeschmolzen und mit einer kleinen Vertiefung *E* zur Aufnahme des Broms versehen.

Fig. 33.



An die Glocke ist die Kapillare *C* angesetzt und mittels eines dünnen Platindrahtes ein kleines Gefäßchen *N* aufgehängt, welches bei *L* ein ganz enges Loch hat. *H* ist ein Gegengewicht, aus einer Glasbüchse bestehend, in die so viel Wasser gegossen wird, daß das Reservoirgefäß gerade ausbalanciert ist. Zum Gebrauch gießt man in die Mulde *E* etwas Brom und füllt das Reservoirgefäß mit destilliertem Wasser. Schiebt man nun das

Gefäß in die Höhe, so senkt sich die Glocke in den Ringraum, das kleine Gefäßchen *N* füllt sich mit Brom. Saugt man dann das Wasser so hoch, daß es die Kapillare *C* erfüllt, so kann man dann die Pipette mittels einer Verbindungskapillare mit einer Gasbürette verbinden. Treibt man dann das Gas in die Pipette, so senkt sich das Reservoirgefäß, und sein Innenrohr bildet den Schwimmer für das Rohr *Z*. Das Gefäßchen *N* läßt durch die Öffnung *L* das Brom tropfenweise in die Mulde zurückfallen und bewirkt so eine sehr innige Berührung des Broms mit dem zu untersuchenden Gas.

Rohäthylene ergaben nach Versuchen von P. Petschek:

Mit rauchender Schwefelsäure	Mit Brom in der neuen Pipette
64,2	64,5
86,6	87,0
80,4	80,8

Handhabung der Absorptionspipetten.

Um nun mittels der beschriebenen Instrumente Gase zu analysieren, füllt man zunächst die Bürette mit destilliertem Wasser, welches man vorher durch Schütteln mit dem zu untersuchenden Gas gesättigt hatte, und die Pipetten, im Fall dieselben einfache sind, so mit Absorptionsmittel, welches ebenfalls durch Schütteln mit den von ihm nur wenig absorbierbaren Gasen vorher gesättigt ist, daß die Kugel *a* leer bleibt.

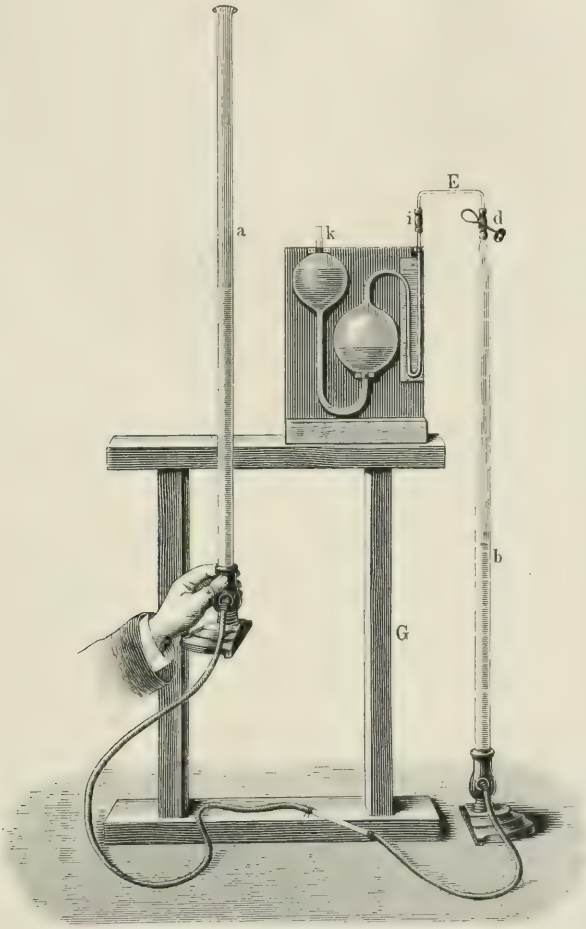
Das Sättigen der Flüssigkeiten nimmt man zweckmäßig in einer halb mit denselben gefüllten Kochflasche vor, in welche man das Gas mittels eines doppelt durchbohrten Korkes und einer langen und einer kurzen, rechtwinkelig gebogenen Röhre in schnellem Strom einleitet.

Es ist wichtig, daß das Absättigen mit dem zu untersuchenden Gas erfolgt, daß man nicht etwa, wenn es sich z. B. um eine Kohlensäurebestimmung in Flammgasen handelt, die etwa 12 Proz. CO_2 enthalten, die Sperrflüssigkeiten mit reiner Kohlensäure sättigt, da ja eine so gesättigte Flüssigkeit an ein Gas, welches nur 12 Proz. CO_2 enthält, Kohlensäure abgibt.

Bei technischen Analysen, wo es sich immer um Wiederholung derselben Untersuchung handelt, erhält sich das Absorptionsmittel durch die Arbeit selbst gesättigt.

Haben die Pipetten die Temperatur des Arbeitsraumes, was man leicht durch ein bei *k* (Fig. 34) eingeführtes Thermometer kontrollieren kann, so beginnt man die Analyse, indem man in

Fig. 34.



der bereits beschriebenen Weise das im Meßrohr der Bürette befindliche Wasser durch das zu untersuchende Gas ersetzt, wobei es vorteilhaft ist, genau 100 ccm in Arbeit zu nehmen, da man dann ohne jede Rechnung sofort die Prozente an der Teilung ablesen kann. Eine genaue Einstellung erreicht man am leich-

testen, indem man in die Bürette etwas mehr als 100 ccm Gas einfüllt, dasselbe durch Heben der Niveauröhre auf ein kleineres Volumen als 100 ccm zusammenpreßt, den Verbindungsschlauch bei *g* (Fig. 25) mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand abklemmt, das Niveaurohr wieder senkt und nun, indem man das Meßrohr mit der rechten Hand in die Höhe der Augen bringt, das Sperrwasser bis zum Nullpunkt zurücktreten läßt. Öffnet man dann den Quetschhahn *d* der Bürette während ein bis zwei Sekunden, so gleicht sich der Druck im Instrument unter einem deutlich hörbaren Zischen mit dem der äußeren Atmosphäre aus. Die Bürette enthält genau 100 ccm Gas, wovon man sich durch eine Kontrollablesung bei in eine Ebene gebrachten Oberflächen der die Röhren erfüllenden Wassersäulen überzeugt. Es gelingt so leicht, bis auf Zehntelkubikzentimeter genaue Abmessungen zu machen. Hierauf wird der Apparat in der aus Fig. 34 ersichtlichen Weise zusammengestellt.

Die Pipette kommt auf das aus vier Brettern einfach zusammengefügte Holzbänkchen *G* zu stehen und wird durch das kapillare Verbindungsrohr *F* (ein Stück Thermometerröhre von ungefähr 0,5 mm lichtem Durchmesser) mit der Bürette verbunden. Um zu vermeiden, daß hierbei kleine Luftblasen eingeschlossen werden, füllt man vor dem Einstecken der Verbindungskapillare das Gummistück *d* mittels eines Kapillartrichters mit Wasser, steckt die Verbindungskapillare in das Gummistück, wodurch sie sich vollständig mit Flüssigkeit füllt, und schiebt sie in das mit zwei Fingern der rechten Hand gefaßte und dabei durch Breitdrücken von ihrem etwaigen Luftinhalt entleerte Gummistück *i* der Pipette.

Öffnet man hierauf den Quetschhahn, indem man gleichzeitig die Niveauröhre *a* hebt, so strömt das zu untersuchende Gas durch das Verbindungsrohr in die Absorptionspipette, wobei die kleine Luftblase, welche etwa beim Einstecken der Röhre *F* in das Schlauchstück *i* eingeschlossen worden ist, durch das in *F* befindliche Wasser beim Beginn des Übertreibens von dem zu untersuchenden Gasgemisch abgeschlossen wird. Nimmt diese Blase in der Kapillarröhre der Pipette nicht mehr als 5 bis 10 mm Raum ein, so kann sie ganz unbedenklich vernachlässigt werden, da der dadurch entstehende Fehler etwa 0,03 ccm beträgt. Ist die Luftblase größer, was bei einiger Geschicklichkeit immer ver-

mieden werden kann, so treibt man durch Senken der Niveauröhre das Gas vollständig in die Bürette zurück und wiederholt die Operation, indem man durch einen bei k aufgesteckten Gummischlauch durch Einblasen die Luftblase aus der Kapillare zum Austritt bringt.

Ist das Gas in die Absorptionspipette übergeströmt, so läßt man noch etwa $^1/_2$ ccm Wasser nachtreten, wodurch das Kapillarrohr ausgespült und von dem vorher darin enthaltenen Absorptionsmittel hinlänglich befreit wird. Das Gas befindet sich dann zwischen zwei Flüssigkeitssäulen, dem Absorptionsmittel und dem die Kapillare erfüllenden Wasser, abgeschlossen. Hierauf löst man, nachdem die Bürette mittels des Quetschhahnes geschlossen ist, die Verbindung mit derselben und bringt durch etwa zwei Minuten andauerndes Schütteln der Pipette das Gas zur Absorption. Dann verbindet man Bürette und Pipette wieder und läßt, indem man das Niveaurohr auf den Fußboden stellt, das Gas in die Bürette zurückströmen, wobei man Obacht hat, daß das Absorptionsmittel nur bis in die Verbindungskapillare F dringt. Ist dies geschehen, so schließt man den Quetschhahn, entfernt die Pipette und liest, wie oben beschrieben, das Volumen des rückständigen Gases ab.

Für die Pipetten mit festen Absorptionsmitteln gestaltet sich die Arbeit noch etwas einfacher, da in diesem Fall ein Schütteln unnötig ist, indem wegen der großen Oberfläche, mit welcher die festen Körper eingebracht werden müssen, das einfache Verweilen der Gase in der Pipette genügt, der Apparat daher nicht auseinandergenommen werden muß.

Man verwendet für jedes Absorptionsmittel eine besondere Pipette und ist so, abgesehen von der Ersparnis an Reagens, dem unangenehmen Reinigen der Apparate überhoben. Ein besonderer Vorzug ist ferner die vollständige Garantie, daß während des Verweilens der Gase in der Pipette oder während des heftigen Schüttelns bei der Absorption ein Verlust an Gas durch Entweichen aus sich lockernden Glashähnen oder anderen Verschlüssen unmöglich ist, und daß man, ohne einen Absorptionsfehler der nicht chemisch absorbierbaren Gase fürchten zu müssen, viel Reagens in Anwendung bringen kann, wodurch die Arbeit sehr wesentlich abgekürzt wird. Nach dem Gebrauch werden die Pipetten bei i mittels eines Glasstabes, bei k mit einem kleinen Kork wohl verschlossen und auf ein auf die Rückseite derselben

mit einigen Kopierzwecken befestigtes Blatt Papier die Anzahl der Kubikzentimeter Gas notiert, welche durch das Reagens absorbiert worden sind. Kennt man den Wirkungswert des Reagens (siehe später), so kann man ohne jede Verschwendung mit einer Füllung der Pipette, je nach der Natur der zu untersuchenden Gase, meist mehrere hundert Analysen machen, und hat dabei die Gewißheit der Leistungsfähigkeit des Absorptionsmittels.

Die Gasbürette ist, falls man nur nicht ungeschickt operiert hat, nach dem Versuche zur folgenden Analyse vollständig vorbereitet. War Reagens in dieselbe getreten, so wird sie gereinigt, was bei der einfachen Konstruktion keinerlei Schwierigkeiten bietet.

Während einzelne Gase durch einmaliges Überführen in die Pipetten vollständig absorbiert werden können, muß man andere eine gewisse Zeit damit in Berührung lassen. Es ist sehr zweckmäßig, sich dabei einer gewöhnlichen Sanduhr, wie man sie zum Eierkochen in jedem Küchengeschäft kaufen kann, zu bedienen. Man kann dann seine Aufmerksamkeit der Analyse allein zuwenden und ist sicher, daß man weder zu wenig noch zu viel Zeit verwendet.

Dritter Abschnitt.

Apparate zur exakten Gasanalyse mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit.

Allgemeines.

Wegen der Löslichkeit der Gase in Wasser und den Reagenzien ist selbst unter Anwendung von mit den fraglichen Gasen gesättigten Sperrflüssigkeiten keine sehr weitgehende Genauigkeit zu erreichen. Will man möglichst genaue Resultate erhalten, so muß man sich unbedingt mit Quecksilber gefüllter Apparate bedienen.

Während noch vor einem Jahrzehnt nur einige wenige Glasbläsereien zuverlässig dicht schließende Glashähne herzustellen vermochten, hat inzwischen die Fabrikation von Glasapparaten einen solchen Fortschritt gemacht, daß man heute leicht gut schließende Instrumente erhalten kann.

Vollständige Garantie dafür, daß keine Undichtigkeiten da sein können, geben natürlich nur durchaus verschmolzene Apparate, die keinerlei Schliffe oder Gummiverbindungen erhalten.

I. Apparate mit Gummiverbindungen und Schliffen.

A. Gasbüretten mit Temperatur- und Barometerkorrektion.

Pettersson[1]) hat zuerst gezeigt, daß man vermittelst einer Röhre, welche ein abgeschlossenes Gasvolumen enthält, mit Leichtigkeit die Fehler kompensieren kann, welche die Druck- und Temperaturschwankungen der Atmosphäre mit sich bringen. Mit Quecksilber gefüllte Büretten gestatten, unter Anwendung eines derartigen Rohres, außerordentliche Genauigkeiten bei den Analysen zu erreichen, die denen mit dem später beschriebenen Apparat zur

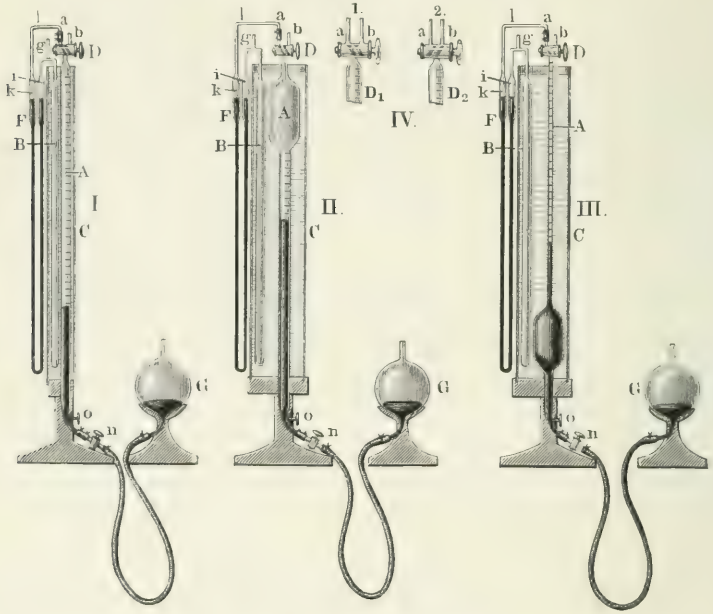
[1]) Frèsenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1886, S. 467.

exakten Gasanalyse nicht nachstehen, solange die Hähne und Gummiverbindungen völlig dicht sind.

Je nach der Größe der Gasquantitäten, die gemessen werden sollen, bedient man sich dreier verschiedener Formen von Gasbüretten mit Temperatur- und Barometerkorrektion, die in Fig. 35 I, II, III dargestellt sind.

Fig. 35 I zeigt eine Bürette zur Messung von Gasquantitäten, deren Volumen zwischen 0,5 bis 100 ccm schwankt. Fig. 35 II gibt

Fig. 35 I—IV.



die Einrichtung, die man zweckmäßigerweise benutzt, wenn das Gasvolumen etwa 150 ccm beträgt. In Fig. 35 III ist ein Instrument dargestellt, was speziell für die Untersuchung der von Bakterien entwickelten Gase konstruiert worden ist, wo Gasquantitäten von etwa 10 ccm untersucht werden sollen.

Die Instrumente bestehen aus den graduierten Meßröhren *A*, den Korrektionsröhren *B*, den Manometerröhren *F* und den Niveaukugeln *G*. Die Meßröhren und Niveaukugeln werden von passenden eisernen Füßen getragen. Meßröhren und Korrektionsrohre stecken in einem Glaszylinder *C* von passender Weite, der mit Wasser gefüllt ist, um dadurch die Garantie zu geben, daß sie jederzeit

ganz gleiche Temperatur haben. Die Meßröhren sind durch Greiner-Friedrichsche doppelt gebohrte Glashähne geschlossen, deren Konstruktion aus Fig. 35 IV ersichtlich ist.

Die Korrektionsrohre *B* bilden mit den Manometerröhren *F* ein Stück. Es sind einfache Glasröhren, die in der aus den Zeichnungen ersichtlichen Weise aneinander gesetzt sind. *g* ist eine Ansatzkapillare. Die Manometerröhren sind U-förmige Glasröhren, welche sich bei *k* und *i* etwas erweitern. An diesen Erweiterungen befinden sich in gleicher Höhe angebrachte Marken. Mittels des etwa $1^1/_2$ bis 2 mm weiten Rohres *l* sind sie durch Gummistücke mit den Meßröhren verbunden. Der Grund, warum das Manometerrohr so lang gemacht ist, liegt in dem Umstand, daß es anderenfalls sehr leicht vorkommt, daß man bei unvorsichtiger Handhabung des Apparates das Quecksilber aus dem Manometerrohr in die Bürette oder das Korrektionsrohr treibt. Durch die angegebene Einrichtung ist dies unmöglich gemacht, da, ehe dies geschehen kann, Druckdifferenzen von mehr als einer halben Atmosphäre eintreten müssen. Dadurch, daß das Manometerrohr ganz aus Glas ist, hat man den Vorzug, daß das Quecksilber nicht durch aus dem Gummi stammenden Schmutz verunreinigt werden kann. Ist die Bürette verunreinigt worden, so nimmt man das Manometerrohr einfach ab und kann dann das übrige Instrument reinigen, ohne daß an dem im Korrektionsrohr abgeschlossenen Gasvolumen etwas passieren kann.

Um die Apparate für den Gebrauch herzurichten, saugt man durch die Röhre *g* etwas destilliertes Wasser in die Korrektionsröhren *B* und befeuchtet die Wände der Meßröhren *A*. Man füllt ferner die Niveaukugeln *G* mit Quecksilber und treibt durch Heben derselben, nachdem man die Glashähne in die Stellung 1 gebracht hat, so viel Quecksilber in die Manometerröhren, daß dasselbe den Raum zwischen den Marken bei *k* und *i* erfüllt.

Zur Normierung der Apparate müssen zunächst die Inhalte der Manometerröhren von Marke *k* bis *a* ermittelt werden. Es geschieht dies, indem man das in den Manometern befindliche Quecksilber bis nach *a* saugt, dann die Hähne *D* schließt und hierauf, nachdem die Hähne *D* in Stellung 2, Fig. IV, gebracht sind, beliebig große Luftvolumina in die Büretten bringt. Man liest dann bei offenem Hahn (also unter dem gerade herrschenden Druck der Atmosphäre) die Größe dieser Volumina an den Skalen

der Büretten ab. Hierauf dreht man die Hähne D so, daß die Büretten mit den Manometerröhren kommunizieren und treibt so viel von der eingeschlossenen Luft in die Manometerröhren über, bis das Quecksilber an den Marken k und i auf beiden Seiten gleich hoch steht.

Die Differenz einer zweiten Ablesung (vorausgesetzt, daß die Röhre g offen ist) mit der ersten Ablesung ergibt dann die Größe der Räume von der Marke k bis a in den Manometerröhren. Das Korrektionsrohr kann nun entweder in der Weise benutzt werden, daß man durch Abschmelzen des Rohres g ein beliebiges Luftvolumen zum Einschluß bringt, wie es dem gerade zufällig herrschenden Barometerstand und der Temperatur entspricht, oder man kann den Inhalt von B mit gerade so viel Luft füllen, daß der Apparat immer direkt auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Gasvolumina angibt. Im letzteren Fall befindet sich das Gas bei gewöhnlicher Zimmertemperatur immer unter etwas Überdruck. Im ersteren Fall muß man den zur Zeit des Abschmelzens der Röhre g herrschenden Stand des Barometers und Thermometers notieren, um das Gasvolumen, wenn nötig, danach umrechnen zu können.

Um nun die Apparate so einzurichten, daß die Beobachtungen an den Skalen der Meßröhren A Volumina von 0° C und 760 mm Druck entsprechen, was in vielen Fällen sehr wünschenswert ist, befestigt man an dem Ende der Kapillaren g ein Stück Gummischlauch mittels Drahtligaturen. Durch Senken der Niveaukugeln saugt man das Quecksilber in den Manometerröhren bis in die Röhre l und stellt dann die Büretten in einen nach Norden gelegenen Raum, in welchem kein schneller Temperaturwechsel stattfindet, in der Nähe eines Thermometers und Barometers für zwei Stunden hin. Die Hähne D werden geöffnet, so daß die Inhalte der Büretten frei mit der atmosphärischen Luft kommunizieren können.

Sobald man die Überzeugung erlangt hat, daß ein ganz vollständiger Temperaturausgleich aller Teile der Apparate stattgefunden hat, liest man zunächst ganz genau die Größen der Gasvolumina, der Temperatur und des Barometerstandes an den vorhandenen Instrumenten ab, und schließt die Hähne D. Hierauf berechnet man, wie groß die vorhandenen Gasvolumina bei 0° und 760 mm Barometerstand sein würden.

Zum Beispiel: das Gasvolumen betrage 97 ccm, der Barometerstand 753,3 mm, die Temperatur 8,75° C.

Die Größe des Raumes von k bis a im Manometerrohr sei vorher zu 1,8 ccm ermittelt. Die Tension des Wasserdampfes ist 8,4 mm.

Ist b der beobachtete Barometerstand, t die Temperatur, e die Tension des Wasserdampfes und V das beobachtete Volumen, so berechnet sich das gesuchte Volumen V_0 nach der Formel:

$$V_0 = V \frac{b - e}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)}.$$

Im obigen Beispiel ist es 92,1 ccm.

Da nun bei der Messung mit dem Korrektionsrohr das Gas den Raum von k bis a ausfüllt, so muß man noch die Größe desselben, das ist 1,8 ccm, davon abziehen:

$$92{,}1 - 1{,}8 = 90{,}3 \text{ ccm}.$$

Um nun das Korrektionsrohr zu normieren, stellt man den Hahn D so, daß das Meßrohr mit dem Manometerrohr kommuniziert und drückt dann das abgemessene Gasvolumen auf die für 0° und 760 mm berechnete Größe zusammen. Selbstverständlich kommt dadurch das Quecksilber im Manometerrohr aus der Gleichgewichtslage. Man bläst nun durch den bei g angesteckten Gummischlauch so viel Luft in das Korrektionsrohr ein, bis das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht steht und klemmt dann bei g den aufgesetzten Gummischlauch mit einem starken Quetschhahn direkt vor g zu.

Da ein Gummischlauch für längere Zeit keine Garantie vollständiger Dichtheit bieten würde, so handelt es sich jetzt noch darum, das Rohr g abzuschmelzen.

Dies ist wegen des höheren Druckes, welcher im Inneren herrscht, nicht ohne weiteres möglich; es gelingt jedoch leicht, wenn man die Gummiverbindung des Manometerrohres mit der Bürette bei a löst, hierauf das Korrektionsrohr B in eine Kältemischung von Kochsalz und Eis stellt und es so lange darin läßt, bis das Quecksilber im Manometerrohr anzeigt, daß im Inneren des Korrektionsrohres ein geringerer Druck ist als in der äußeren Atmosphäre. Man kann dann das Rohr g dicht vor dem angesetzten Gummischlauch mittels eines Gebläses erhitzen und durch Abziehen zuschmelzen.

Fürchtet man, die Glasröhre g könnte dabei zerspringen, so überstreicht man dieselbe, mit Ausnahme der Stelle, wo sie abgezogen werden soll, mit etwas mit Wasser angemachtem Gips;

derselbe gibt einen trefflichen Schutz gegen zufällige Überhitzung der nicht zu erweichenden Glasröhre. Der Gips kann nachträglich mit Wasser leicht entfernt werden.

Wird das so hergerichtete Korrektionsrohr dann wieder mit dem Meßrohr verbunden, so geben die Ablesungen direkt auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolumina, ganz gleichgültig, wie groß etwa vorhandene Temperatur- und Druckschwankungen sind, wenn man nur einfach bei den Messungen dem Hahn *D* die Stellung 1 gibt und das Quecksilber im Manometerrohr durch Ausdehnen oder Zusammendrücken des im Meßrohr befindlichen Gases zur Einstellung auf die Marken in *k* und *i* bringt.

Die genaue Einstellung des Instrumentes erreicht man dadurch, daß man zunächst durch Heben oder Senken der Niveaukugel *G* die beiden Quecksilbermenisken *k* und *i* ungefähr in gleiche Höhe bringt, hierauf den Hahn *n* schließt und nun durch Drehen der Druckschraube *o* ein Stück Gummischlauch, welches sich zwischen dem Hahn *n* und dem Endstück der Bürette befindet, so in seinem Volumeninhalt verändert, bis die beiden Menisken sich genau in gleicher Höhe befinden. Diese Art der Einstellung ist von Pettersson angegeben; sie gestattet, in außerordentlich bequemer Weise mit großer Schnelligkeit kleine Änderungen an der Größe eines Gasvolumens vorzunehmen. Als Gummischläuche verwendet man zweckmäßig bei allen Apparaten, die größerem Druck widerstehen müssen, Patentschlauch, der weniger elastisch ist, als der gewöhnliche Gummischlauch, mit Leichtigkeit aber Drucke von mehreren Atmosphären aushält.

Bei der Handhabung der Bürette ist es am bequemsten, beim Zurücksaugen des gemessenen Gases aus dem Manometerrohr in das Meßrohr absichtlich etwas Quecksilber mit übertreten zu lassen. Man führt dann das Gas in die Pipetten und läßt, sobald das Meßrohr ganz mit Quecksilber erfüllt ist, nachdem man den Zweiweghahn in die entsprechende Stellung gebracht hat, wieder so viel Quecksilber in das Barometerrohr zurücktreten, daß es genau sein ursprüngliches Volumen hat. Um dies ganz genau machen zu können, macht man sich am Barometerrohr durch einen umgewickelten Streifen aus schwachem Eisenblech eine Marke, an deren untere Kante man den Quecksilbermeniskus einvisiert.

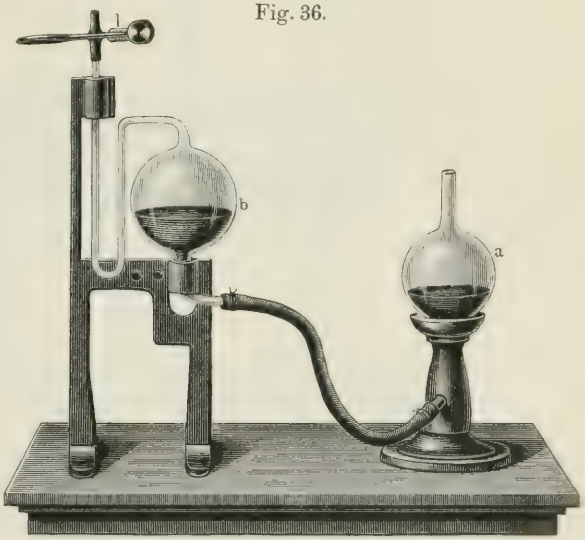
B. Die Absorptionspipetten.

Wegen der großen Druckdifferenzen, die nur einigermaßen hohe Schichten von Quecksilber geben, müssen die Absorptionspipetten, die teilweise mit Quecksilber gefüllt werden sollen, eine etwas andere Form haben als die, in welchen wässerige Flüssigkeiten gehandhabt werden.

1. Die einfache Quecksilberabsorptionspipette.

Dieselbe (Fig. 36) besteht aus zwei mit einem Patentgummischlauch verbundenen Kugeln *a* und *b*. Kugel *a* hat einen Inhalt von etwa 110 ccm, Kugel *b* faßt etwa 120 bis 150 ccm.

Fig. 36.



2. Die einfache Quecksilberabsorptionspipette für feste und flüssige Reagenzien.

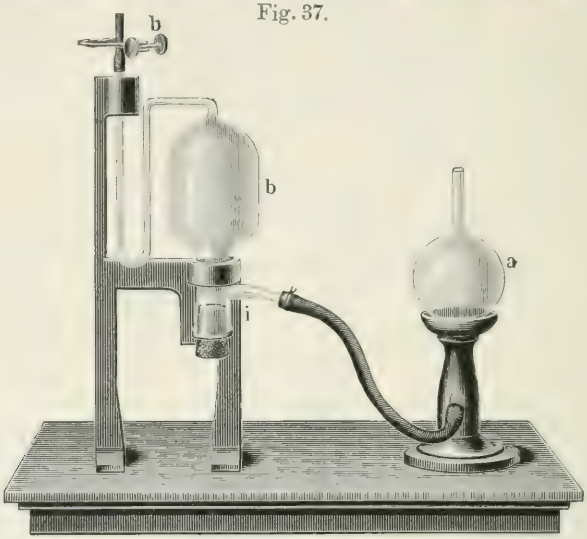
Dieselbe ist wie die einfache Quecksilberabsorptionspipette eingerichtet, mit dem Unterschied, daß sich an Stelle der Kugel *b*, Fig. 37 ein zylindrischer Teil *b* befindet, welcher durch einen halsförmigen Ansatz *i* mit festen Körpern gefüllt werden kann. Der Hals *i* wird durch einen mit Drahtligaturen versehenen Kork oder Gummistopfen geschlossen.

3. Die Quecksilberabsorptionspipette mit Absorptionskugel.

Dieselbe hat außer den Kugeln *a* und *b*, Fig. 38, noch eine mit Glassplittern gefüllte Kugel *c*. Sie bietet den Vorteil, daß bei der Handhabung an den Splittern so viel Reagens hängen bleibt, daß dasselbe genügt, um sofort eine vollständige Absorption

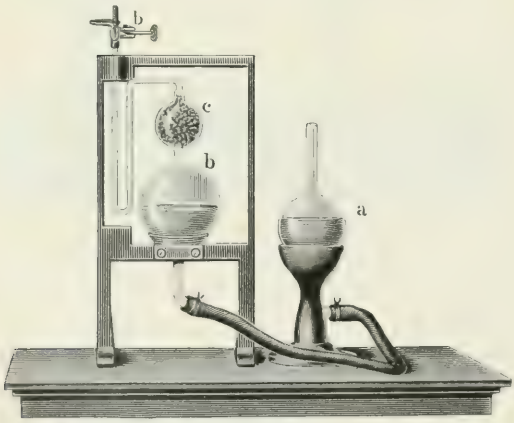
des zu absorbierenden Gases zu gestatten. Sie hat den Übelstand, daß bei zähflüssigen Reagenzien leicht Gasblasen zwischen den

Fig. 37.



Splittern hängen bleiben. — Die Quecksilberpipetten werden genau so wie die früher beschriebenen Pipetten für wässerige Flüssigkeiten gehandhabt, nur verwendet man stets geringe Quantitäten von Reagenzien, um die Fehler, welche durch die Löslichkeit der Gase in den Reagenzien, die durch das fragliche Reagens nicht absorbiert werden sollen, auf ein so kleines Maß als möglich zu beschränken. Die Reagenzien werden mit einer kleinen Pipette, die man in das Gummistück *b* der Gaspipetten einschiebt, eingebracht. — Dieser Fehler läßt sich vollständig beseitigen, wenn man in die Gaspipetten so viel Reagens hinein-

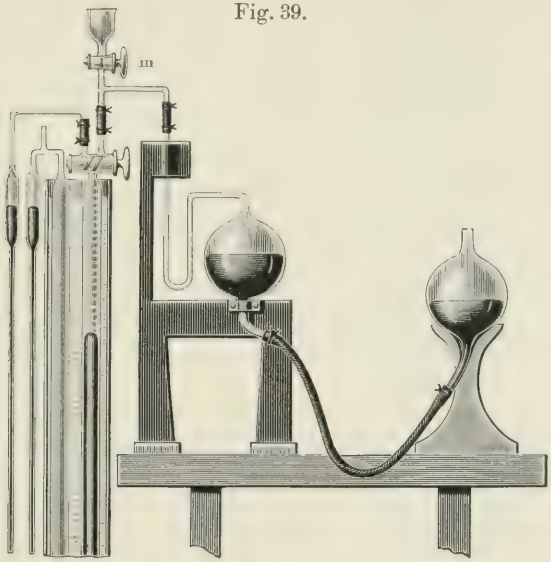
Fig. 38.



bringt, daß es für zwei Analysen genügt. Bei der ersten Analyse sättigt sich dann das Reagens mit den Gasen, für die es kein Absorptionsmittel ist, so daß die zweite Analyse dann völlig exakt wird.

Will man auch den Fehler völlig beseitigen, der bei der Anwendung der S. 40 beschriebenen Verbindungskapillaren dadurch entsteht, daß diese eine ganz geringe Quantität Luft enthalten, so verbindet man die Gaspipette und Gasbürette mit einer Dreiwegkapillare in der aus Fig. 39 ersichtlichen Weise. Es ist so

Fig. 39.



möglich, durch den Hahntrichter *m* die letzte Spur von Luft auch aus der Kapillare zu entfernen, indem man vor Öffnen des Hahnes der Bürette das Reagens bis in die Bohrung des Hahnes treibt und die Kapillare der Bürette mit einer Kapillarpipette mit Quecksilber füllt.

Als besonderer Vorzug der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Apparate ist hervorzuheben, daß sie gestatten, in schärfster Weise die Schwankungen der Temperatur eines Raumes zu kompensieren. Das Lungesche Gasvolumeter hat nach der Ansicht des Verfassers den Mangel, daß von den drei Röhren, aus denen es gebildet ist, das Meßrohr und das Kompensations-

rohr nicht in einer beide umschließenden gemeinsamen Wasserschicht stecken. Da die Luft ein schlechter Wärmeleiter ist, so erfolgt der völlige Temperaturausgleich in Röhren, die sich in der Luft befinden, langsam.

Aber gerade die Fehler, die durch Schwankungen der Temperatur hervorgerufen werden, sind die am meisten zu fürchtenden. Durch die Körperwärme des Experimentators erhöht sich die Temperatur der Apparate sehr leicht um 1° C, sehr oft um bedeutend mehr. Da sich ein Gas bei einer Erwärmung von einem Grad um $^1/_{273}$ seines Volumens ausdehnt, so beträgt der Fehler dann schon etwa 0,3 Proz., während bei einer Druckschwankung von 1 mm der Fehler nur $^1/_{760}$, das ist 0,13 Proz., beträgt. Ich bin darum der Meinung, daß alle Meßapparate, bei denen größere Genauigkeit und schnelles Arbeiten erreicht werden soll, unbedingt mit Wassermänteln versehen sein sollten.

In bezug auf die Buntesche Bürette, wenn solche ohne Pipetten zur Gasmessung und Absorption benutzt werden soll, gestattet sich der Verfasser zu bemerken, daß er selbst für Analysen, wo man keine sehr weitgehende Genauigkeit erreichen muß, ein Ausspülen von Reagens, um dann ein zweites anzuwenden, für vollständig unzulässig ansieht, da die Fehler, veranlaßt durch die Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln, sich dabei zu sehr häufen. Aber auch, wenn man nur einen Gasbestandteil zu absorbieren hat, gibt der Verfasser der Anwendung von Pipetten den unbedingten Vorzug vor den Absorptionen in der Bürette selbst.

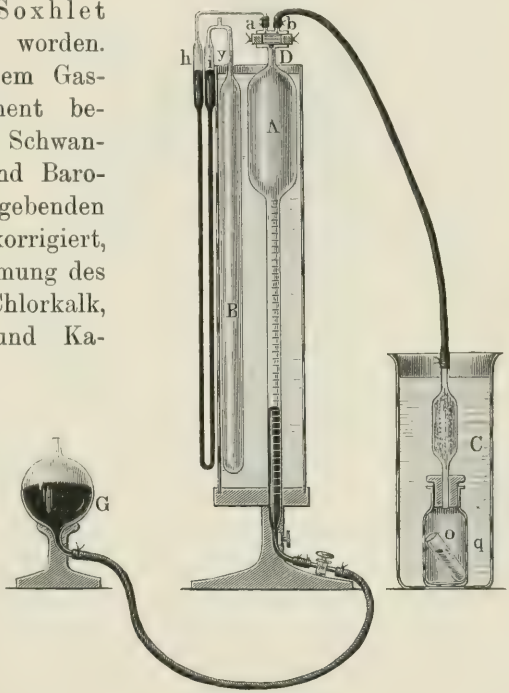
Die Vereinigung von einer ganzen Anzahl von Instrumenten zu einem Apparat, wie es in den Orsatschen Apparaten geschehen ist, hält der Verfasser ebenfalls für unzweckmäßig, da es kaum zu vermeiden ist, daß von Zeit zu Zeit etwas von einem Reagens in die Verbindungsröhren kommt. Sind eine ganze Anzahl von Apparaten miteinander verbunden, so beeinflußt irgend ein Fehler, veranlaßt durch ein Undichtwerden eines Hahnes oder einer Gummiverbindung, daß alle Bestimmungen falsch werden.

Da aller Gummi nach und nach hart wird, so ist es ein großer Vorzug der Pipetten, daß man immer veranlaßt wird, den Gummi anzugreifen, wobei man wahrnimmt, ob derselbe noch elastisch und gut ist.

C. Gasentbindungsapparate.

Im Scheiblerschen Apparat und dem Knoopschen Azotometer sind zuerst Instrumente gegeben worden, die in einfacher Weise gestatten, die Volumenänderungen zu messen, die durch die Entwickelung von Gasen aus gewogenen Mengen einer Substanz entstehen. Der Scheiblersche Apparat ist von Finkener, das Azotometer von Wolf, Dietrich, G. Wagner und F. Soxhlet wesentlich verbessert worden. G. Lunge hat in seinem Gasvolumeter ein Instrument beschrieben, welches die Schwankungen des Druckes und Barometerstandes der umgebenden Atmosphäre selbsttätig korrigiert, und dasselbe zur Bestimmung des Wertes von Braunstein, Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat usw. vorgeschlagen.

Fig. 40.

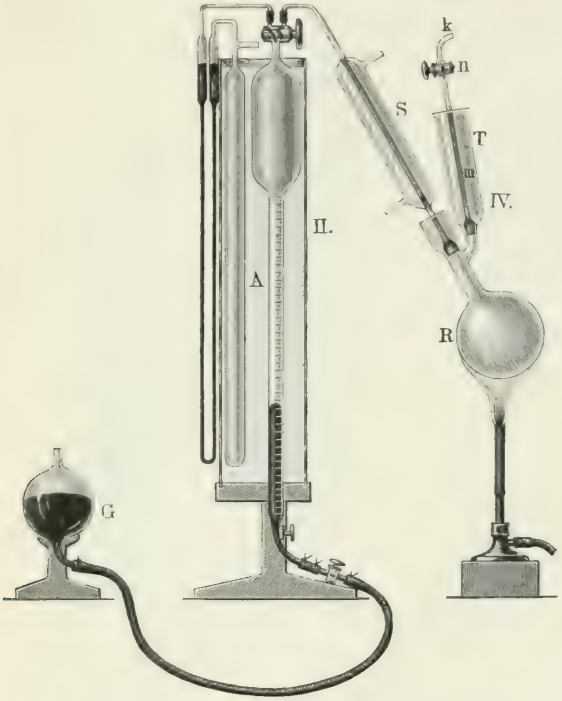


Bei allen diesen Reaktionen kommt es darauf an, aus der gewogenen Menge einer Substanz einen Bestandteil gasförmig zu entwickeln, das Volumen dieses Gases genau zu messen und dadurch die Möglichkeit zu haben, den Wirkungswert oder die Masse des fraglichen Körpers zu berechnen.

Man erhält ein Azotometer von außerordentlicher Bequemlichkeit und Genauigkeit der Handhabung, wenn man eine Bürette mit Temperatur- und Barometerkorrektion in der aus Fig. 40 ersichtlichen Weise mit einem Gasentwickelungsapparat verbindet. Diese Einrichtung hat nebenbei den Vorzug, daß sie gestattet, die entwickelten Gasmengen auf 0° und 760 mm Druck reduziert abzulesen. In Fig. 40 ist Bürette Fig. 35 II gezeichnet, selbst-

verständlich kann man ebensogut Bürette Fig. 35 I in dieser Weise anwenden. Der Gasentbindungsapparat besteht, entsprechend der gewöhnlichen Azotometereinrichtung, aus einem Stöpselglas, dessen Stöpsel durchbohrt ist. In die Durchbohrung ist eine mit Glassplittern gefüllte weitere Glasröhre eingesetzt und mittels eines ganz dünnen Gummischlauches mit der einen Kapillare *b* des Hahnes *D* verbunden. Um eine gleichzeitige Verbindung des Gasentbindungsapparates *C*, der Bürette *A* und des Korrektionsrohres *B* zu ermöglichen, zieht man den Hahnkonus aus dem Hahn *D* und verschließt beide Enden der Hahnöffnung mit kurzen Gummistopfen, die man der Sicherheit wegen durch eine umgelegte Drahtligatur in ihrer Stellung befestigt.

Fig. 41.



Will man mit dem so hergerichteten Apparat die Gasmenge bestimmen, die sich beim Zusammenkommen einer Flüssigkeit mit einem festen Körper entwickelt, so bringt man eine gewogene Menge der fraglichen Substanz in das Stöpselglas *q* und stellt das mit der fraglichen Flüssigkeit gefüllte Gläschen *o* vorsichtig in das Stöpselglas, dann setzt man den Stöpsel ein und sichert dessen Stellung ebenfalls mit einer passenden Ligatur. Hierauf bringt man das Glas *q* in ein größeres, mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Becherglas und liest nun, nachdem man das in der Bürette eingeschlossene Gasvolumen so weit zusammengedrückt hat, daß das Manometer gerade einspielt, das Anfangsvolumen

genau ab. Hierauf bringt man durch Neigen des Stöpselglases die Flüssigkeit, welche sich in *o* befindet, mit dem zu untersuchenden Körper zusammen und schüttelt so lange, bis an der Skala der Bürette keine Volumenvermehrung mehr zu beobachten ist. Eine zweite Ablesung gibt das Volumen des entwickelten Gases.

Handelt es sich um die Bestimmung von Gasen, zu deren Entwickelung man die Flüssigkeit zum Sieden bringen muß, so ist in Fig. 41 eine passende Einrichtung gegeben. Fig. 41 IV ist der Gasentbindungsapparat, Fig. 41 II eine Bürette für Temperatur- und Druckkorrektion. Der Gasentbindungsapparat besteht aus dem Kochkolben *R* und dem Glaskühler *S*. Der Kochkolben hat einen seitlichen Ansatz *T*, welcher durch ein Stopfenventilrohr *m* geschlossen werden kann. Das Ventilrohr hat einen Glashahn *n*. Der Kühler kann mittels eines Glockenschliffes in den Hals des Kochkolbens eingesetzt werden. Der Apparat gibt die Möglichkeit, eine Substanz in den Kolben *R* zu bringen, dann den Kolben durch eine bei *k* in Verbindung gesetzte Wasserstrahlluftpumpe zu evakuieren und hierauf durch Eingießen in *T* und Lüften des Ventilrohres *m* ein Reagens in den Kolben fließen zu lassen. Es kann dann durch Kochen das fragliche Gas entbunden und schließlich durch Zufließen von Flüssigkeit aus *T* vollständig in die Bürette übergetrieben werden. Es ist ferner die Möglichkeit gegeben, durch verschiedene Absorptionsmittel mehrere gleichzeitig entwickelte Gase durch Absorption in Pipetten voneinander zu trennen und nebeneinander zu bestimmen.

(Siehe später die Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure und des Kohlenstoffs im Roheisen.)

II. Apparate zur exakten Gasanalyse ohne Gummiverbindungen und Schliffe.

Da die Erfahrung lehrt, daß selbst die besten Hähne auf die Dauer nicht mit unbedingter Sicherheit dicht gehalten werden können und Gummiverbindungen geringe Quantitäten von Gas nach und nach durchlassen, so ist kein Zweifel, daß es ein entschiedener Vorteil ist, wenn gasometrische Apparate so konstruiert sind, daß überhaupt an denselben keine Hähne und Gummiverbindungen vorkommen, die undicht werden können.

Die von Bunsen angegebenen, überraschend einfachen und genauen gasometrischen Methoden entsprechen dieser Forderung, eine schnelle Ausführung großer Reihen von exakten Analysen ist jedoch mit denselben nicht möglich.

Die von Doyère erfundene Methode teilt den großen Vorzug der Bunsenschen, daß sie unter vollständiger Vermeidung von Schliffen oder Gummiverbindungen in durchaus verschmolzenen Glasgefäßen ausgeführt wird, hat aber den Übelstand, daß man nur unter Anwendung sehr unhandlicher Apparate eine größere Genauigkeit erreichen kann.

Ich habe versucht, dieselbe durch Einführung einer anderen Art der Messung und einer etwas abgeänderten Konstruktion der dazu nötigen Absorptionspipetten weiter auszubilden, so daß sie in dieser abgeänderten Form ohne Anwendung feinerer physikalischer Instrumente ein schnelles und sehr exaktes Arbeiten gestattet.

Während Bunsen die Gase bei wechselndem Volumen und wechselndem Druck, Doyère bei konstantem Druck und wechselndem Volumen mißt, werden bei dem zu beschreibenden Verfahren die Messungen bei konstantem Volumen, konstanter Temperatur, aber wechselndem Druck ausgeführt. Nach dem Mariotteschen Gesetz verhalten sich dann die so gefundenen Werte wie die Gasvolumina bei gleichem Druck. Es fallen, insofern man nur die Gase in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande mißt, die Korrektionen für die Tension des Wasserdampfes weg.

Doyère[1]) mißt die Gase in einem Bunsenschen Eudiometer, er vermeidet die Druckkorrektion durch Verbindung desselben mit einem eisernen Halter mit Schraubenvorrichtung, welche gestattet, die Quecksilberniveaus in der Röhre und der passend geformten Quecksilberwanne in eine Ebene zu bringen. Die Ablesungen geschehen mittels eines besonderen, höchst exakten Fernrohres. Die Absorptionen werden in der von Ettling erdachten, von Doyère verbesserten Gaspipette vorgenommen. Die Handhabung der Pipetten verlangt, daß das Eudiometer an einer Stelle der Quecksilberwanne vollständig untergetaucht werden kann, und daß ferner die Einsaugeröhren der Pipetten die Länge des Eudiometers haben. Diese beiden Umstände bedingen, daß

[1]) Ann. chim. phys. [3] **28**, 1. Handwörterbuch der Chemie von Fehling **1**, 512.

man entweder bei Anwendung einer sehr tiefen Wanne sehr unförmliche, zerbrechliche Pipetten haben muß, oder bei Benutzung kurzer Eudiometer eine scharfe Ablesung an der Skala derselben nur mit höchst vollkommenen Instrumenten machen kann, da die Zehntelmillimeter dann schon Größen sind, welche scharf bestimmt werden müssen.

Doyère gibt an, daß die von ihm verwendeten Meßröhren 20 cm Höhe und 15 mm inneren Durchmesser haben. Für größere Gasmengen nimmt er nur im unteren Teil graduierte und zylindrische, am oberen Ende in eine Kugel auslaufende Gefäße, ähnlich den für diesen Zweck von Bunsen angegebenen.

Das im nachfolgenden beschriebene Verfahren gestattet nun durch die Benutzung kugelförmiger Meßgefäße die Anwendung einer flacheren Quecksilberwanne, niedrigerer, leichter zu handhabender und weniger zerbrechlicher Gaspipetten und eine über dreimal so scharfe Messung, da bei derselben, wenn das Gas nur im Anfang der Untersuchung bei Atmosphärendruck die Kugel ungefähr ausfüllte, eine Skala von 760 mm Länge zur Verfügung steht, während die der Doyèreschen Meßröhre nur 200 mm lang ist.

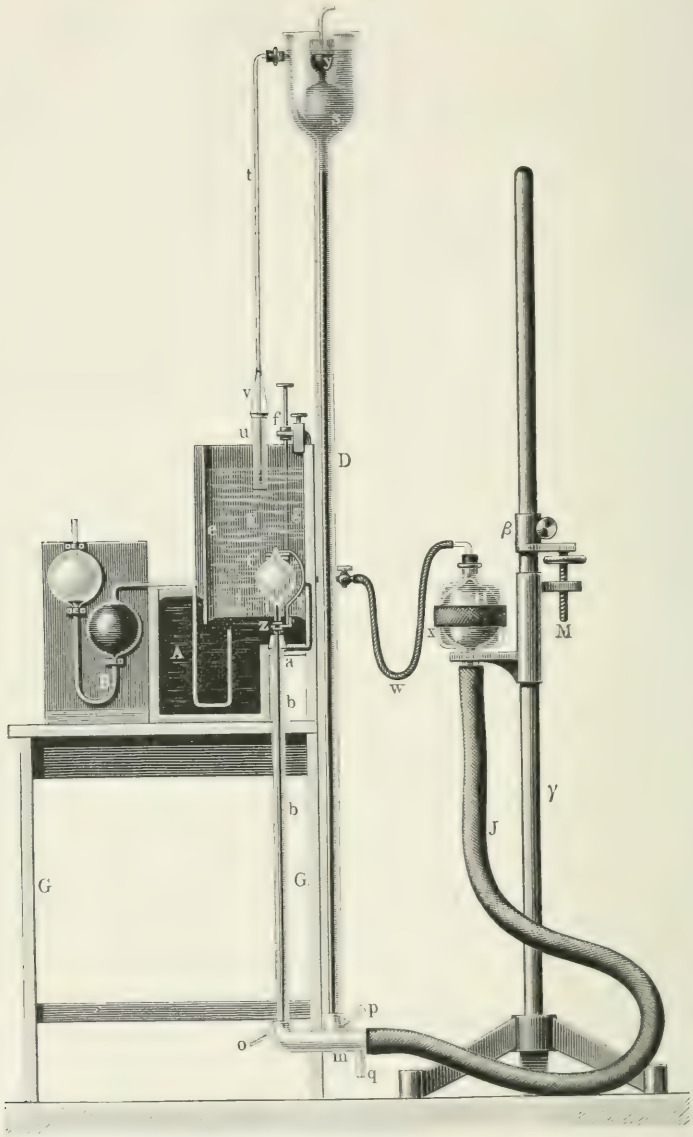
Die Messungen werden bei konstantem Volumen, konstanter Temperatur und wechselndem Druck ausgeführt. Es wird dies erreicht, indem man die Gase in kleinen Glaskugeln, welche leicht mit einem Manometerrohr in Verbindung gesetzt werden können, durch Senken eines beweglichen, mit Quecksilber gefüllten Gefäßes bis zu einem bestimmten Volumen ausdehnt und dann am Manometerrohr den Druck abliest, welchen dieselben hierauf ausüben. Nach dem Mariotteschen Gesetz verhalten sich die so gefundenen Werte wie die Gasvolumina bei gleichem Druck.

Der Apparat wird vorteilhaft angewendet, wenn es sich darum handelt, eine große Zahl von Analysen zu machen.

Beschreibung des Apparates.

Fig. 42 gibt eine Durchschnittszeichnung des Apparates. Die gußeiserne Quecksilberwanne, die an allen den Stellen, wo sie mit Wasser in Berührung kommt, mit Glas überdeckt ist, ist auf der hölzernen Bank *G* befestigt und durch die eiserne Röhre *b* mit dem graduierten Barometerrohr *D* in Verbindung gesetzt. Die Barometerröhre steht durch den Gummischlauch *J* mit der

Fig. 42.



beweglichen Niveaukugel *H* in Verbindung. Der obere Teil der Quecksilberwanne besteht aus dem Wasserkasten *E*, dessen Überlauf (derselbe ist auf der Zeichnung nicht dargestellt) mittels

einer Glasröhre mit einem Faß in Verbindung gesetzt ist, dessen Inhalt von Zeit zu Zeit in ein hochstehendes größeres Faß mit einer Pumpe gebracht werden kann. Aus diesem Faß läßt man während der Analyse das Wasser mittels passender Glas- und Gummiröhren (die in der Zeichnung nicht angegeben sind) zu den Öffnungen *o*, *p* und *q* eintreten. Das bei *o* eintretende Wasser umspült die Röhre *b*, indem es in einem über *b* gesteckten Gummi- und Glasrohr aufsteigt, und tritt durch einen in die Wandung der Quecksilberwanne eingebohrten Kanal *r* in den Wasserkasten *E*. Das bei *p* eintretende Wasser umspült in einer über das Barometerrohr gesteckten Röhre das graduierte Rohr und fließt durch *t* in den Wasserkasten *E*. Das bei *q* eintretende Wasser umspült in einem weiteren Gummirohr den das Quecksilber enthaltenden Gummischlauch, der zur Niveaukugel führt, und tritt durch *W* in den Wasserkasten *E*. Vorausgesetzt, daß der ganze Apparat in einem nach Norden gelegenen Raum steht, der seine Temperatur wenig ändert, wird es so möglich, den Apparat während der Zeit einer Analyse auf derselben Temperatur zu halten, so daß man an einem Thermometer, an dem man noch zehntel Grade ablesen kann, keine Änderung bemerkt. Der Wasserzufluß wird durch Schraubenquetschhähne so geregelt, daß durch alle Öffnungen *o*, *p*, *q* etwa gleiche Mengen Wasser in langsamem Strom eintreten. Um das Spritzen zu vermeiden, welches durch das durch *t* überfließende Wasser leicht eintritt, ist bei *v* eine oben und unten offene Glasröhre *u* mit einem Draht angehängt.

Im Winter heizt man den Raum, in welchem der Apparat steht, mit einem Bunsenbrenner, der am Boden des Raumes hingelegt wird, dessen Verbrennungsgase in ein etwa 8 cm weites, am Boden lang liegendes Blechrohr gehen, das mit einer Esse in Verbindung ist. In dem Blechrohr muß eine Drosselklappe angebracht sein, um den Zug so zu regulieren, daß die Verbrennungsgase gerade in das Rohr eingesaugt werden. Man kann so eine außerordentlich gleichmäßige Heizung erreichen, wenn man die Flamme Tag und Nacht weiterbrennen läßt und den Raum mit doppelten Fenstern und Türen versieht. Bei strenger Kälte muß man mehrere Bunsenflammen anwenden.

Die eine Seite *e* des Wasserkastens reicht nur so tief in das Quecksilber, daß man unter ihr das Ende der Kapillare der Pipette *B* einführen kann. Die Meßkugel *C* dient zur Aufnahme

des zu untersuchenden Gases. — Die Barometerröhre D endet in die Kugel s mit dem Näpfchen y, in welchem sich ein eingeschliffener Stöpselhahn befindet.

Die Barometerleere wird erzeugt, indem man auf die Röhre b mit dem Ende einer Meßkugel ein Stück Gummi aufpreßt und dann durch Heben der Niveaukugel H das Quecksilber zum Austritt bei y bringt und hierauf den Stöpselhahn schließt. Wiederholt man diese Operation einige Male, so kann man eine weitgehende Luftleere herstellen. Ist dies erreicht, so bringt man durch passendes Lüften des Stöpselhahnes, während derselbe mit Wasser bedeckt ist, eine geringe Quantität Wasser in die Kugel S und schüttet in das Näpfchen y etwas Quecksilber. Der Apparat ist dann zum Versuch fertig.

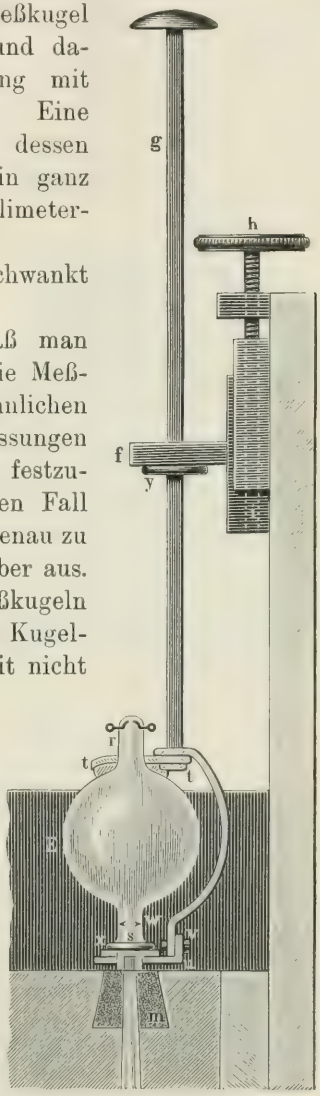
Die Niveaukugel H kann vermittelst des Halters M, welcher auf dem Stativ y auf und ab geschoben werden kann, in jede notwendige Höhe gebracht und vermittelst der Klemme β festgestellt werden. Eine senkrechte Schraube mit großer Scheibe gestattet, dem Halter eine Feinverstellung zu geben, um das Quecksilber in der Meßkugel fein einstellen zu können.

Die Meßkugel.

Die Meßkugel E ist in der aus Fig. 43 ersichtlichen Weise mittels kurzer, 4 bis 5 mm weiter Röhrenansätze r und s an dem eisernen Halter g befestigt. Der obere, geschlossene Ansatz ist etwa 5 mm, der untere etwa 30 mm lang; dieser Ansatz ist 5 bis 7 mm unter der Kugel durch Zusammendrücken der im Gebläse erweichten Röhre zu einem ringsum laufenden Glaswulst aufgestaucht. Der eiserne Halter g hat bei t ein zur Aufnahme des oberen Rohransatzes durchbohrtes, hohlkugelsegmentförmig gebogenes, starkes Eisenblech; er biegt sich in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise um die Kugel herum und hat an seinem unteren Ende zur Aufnahme des Rohransatzes s ein rechtwinkelig gebogenes, durchbohrtes Eisenblech u. Das Blech u kann mit der durch dasselbe in einem länglichen Schlitz gehenden Schraube v in einem Spielraum von mehreren Millimetern beliebig festgestellt werden. Der untere Rohransatz der Kugel ragt 4 bis 5 mm über das Tragblech u heraus. Der Handgriff g hat bei y eine eiserne Scheibe, welche so angebracht ist, daß dieselbe, wenn man die Kugel mit dem unteren Rohransatz auf den Gummistopfen m

über das Rohr *b* fest aufsetzt, gerade unter die Gabel *f* zu stehen kommt. Die Gabel ist mit dem durch die Schraube *h* beweglichen Schlitten *i* fest verbunden, so daß man durch Niederschrauben des Schlittens die Meßkugel fest auf den Gummistopfen pressen und dadurch in quecksilberdichte Verbindung mit dem Manometerrohr *D* setzen kann. Eine Noniusteilung an dem Schlitten *i* und dessen Führungsleisten gestattet, die Kugel in ganz genau gleiche Stellung gegen die Millimeterskala des Barometerrohres zu bringen.

Fig. 43.



Die Gesamthöhe der Meßkugeln schwankt zwischen 7,5 bis 9,5 cm.

Es ist natürlich nicht nötig, daß man genau weiß, wieviel Kubikzentimeter die Meßkugel faßt, da es sich ja bei den gewöhnlichen Analysen nur darum handelt, relative Messungen zu machen, d. h. die Prozentgehalte festzustellen. Sollte es in einem besonderen Fall nötig werden, die Volumina der Kugeln genau zu kennen, so wiegt man sie mit Quecksilber aus.

Da die von mir verwendeten Meßkugeln nur die Wandstärke der gebräuchlichen Kugelpipetten haben, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sich das Volumen derselben bei Messungen von sehr kleinen Gasmengen, wo natürlich dann fast der volle Druck der Atmosphäre darauf lastet, wesentlich verändere. Es wurde darum das Volumen der Kugel in einem Volumenometer im leeren und im gaserfüllten Zustande bestimmt, wobei sich zeigte, daß selbst bei großen Kugeln von 100 ccm Inhalt keine meßbare Volumendifferenz nachgewiesen werden konnte, so daß man also selbst dünnwandige Glaskugeln ganz unbedenklich zu diesen Messungen verwenden kann. — Merkwürdigerweise ist es nicht ohne Schwierigkeiten, die Meßkugel

durch das Wasser E, Fig. 42, des Apparates in das Quecksilber einzuführen, ohne daß sich etwas Wasser in das Innere der Meßkugel zieht. Ist dies geschehen, so sind genaue Ablesungen überhaupt nicht mehr möglich. Man erreicht dies jedoch mit Sicherheit, indem man die Meßkugel in der aus Fig. 44 ersichtlichen Weise in zwei ineinander gesetzte Porzellantiegel bringt, die mit trockenem Quecksilber gefüllt sind. Führt man so die Kugel in das Quecksilber und entfernt zuerst den größeren äußeren Tiegel A und dann erst den Tiegel B von der unteren Öffnung der Meßkugel, so gelingt es leicht, diesen Übelstand zu vermeiden.

Fig. 44.

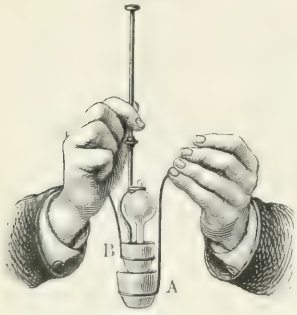
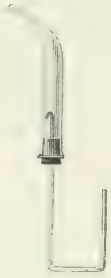


Fig. 45.



Mittels des in Fig. 45 abgebildeten Instrumentes und eines daran gesteckten Gummischlauches kann man leicht die in der Meßkugel befindliche Luft aussaugen und dann die zu untersuchenden Gase vermittelst der im nächsten Abschnitt beschriebenen Pipetten einführen.

Die Gaspipetten.

Die Gaspipetten sind, von Ettling erfunden, von Doyère zuerst als Absorptionsgefäße für die Gasanalyse angewendet worden.

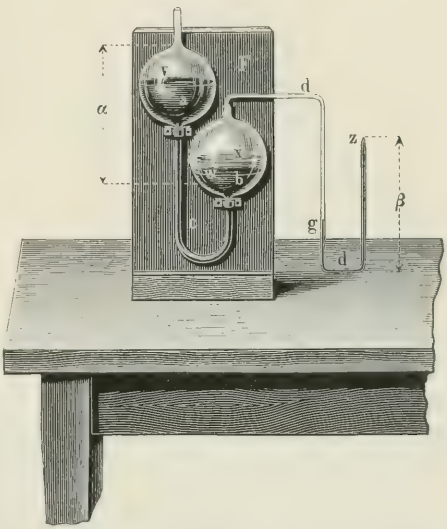
Die Konstruktion derselben ist aus Fig. 46 ersichtlich. Dieselben bestehen aus zwei durch ein gebogenes Rohr c miteinander kommunizierenden, gleich großen Kugeln a und b und der viermal gebogenen Einsaugeröhre d.

Als Einsaugeröhre dient nicht, wie Doyère angibt, eine etwa 1 mm weite Glasröhre, sondern eine sehr enge Kapillare, wie man sie zu Thermometern benutzt. Man erreicht so den außerordentlichen Vorteil, daß man leicht mit Sicherheit vermeiden kann, daß weder das Absorptionsmittel in die Meßkugel kommt, noch irgend erhebliche Mengen von Gas in der Pipette bleiben. Da sich Gase auch in kapillaren Röhren rasch bewegen, hingegen Flüssigkeiten und besonders konzentrierte Salzlösungen nur sehr langsam, so kann man sehr leicht den in der Pipette bleibenden

Gasrückstand auf weniger als $^1/_{1000}$ ccm herabdrücken, ohne gleichzeitig Gefahr zu laufen, daß das Absorptionsmittel in die Meßkugel tritt, was bei Anwendung weiterer Röhren fast unmöglich ist.

Die Pipetten müssen so geformt sein, daß die Entfernung α (Fig. 46) so groß oder kleiner als β ist; das Kapillarrohr soll sich unmittelbar über der Kugel b umbiegen. Die Pipetten sind so auf einer Holzfassung befestigt, daß das Kapillarrohr d einige Millimeter vom Boden der Quecksilberwanne entfernt zu stehen kommt, wenn man dasselbe so in den vertieften Teil derselben einführt, daß der Fuß der Fassung sich dicht an der äußeren Wand der Wanne befindet.

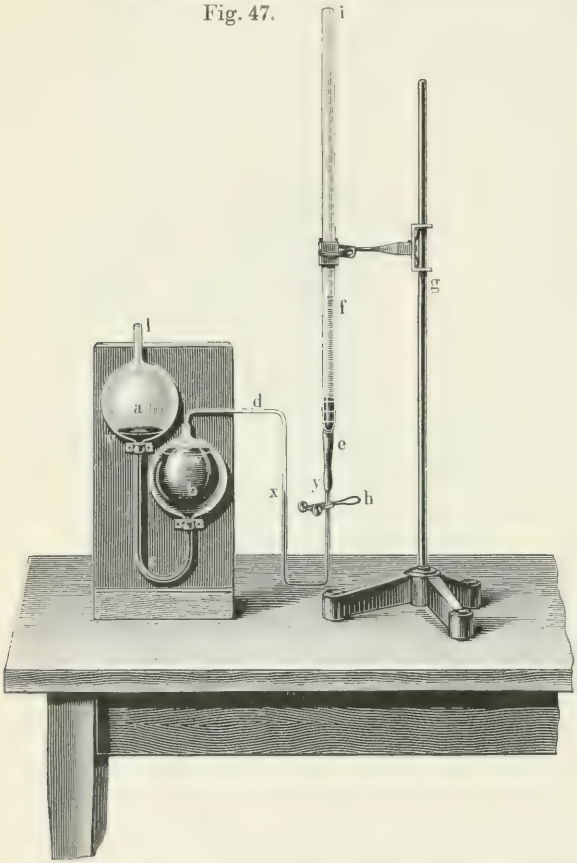
Fig. 46.



Die Kugeln der Pipetten müssen wesentlich größer sein als das Volumen des darin zu behandelnden Gases. Die Unbequemlichkeit einer vollständigen Reinigung nach den Absorptionen umgeht man, indem man für jedes Reagens immer nur eine besondere Pipette benutzt. Man verwendet Pipetten von sehr verschiedenen Größen, die sich natürlich nach den Dimensionen der Meßkugeln richten. — Um die mit Quecksilber gefüllten Pipetten mit einer gemessenen Quantität Absorptionsmittel zu beschicken, verbindet man dieselben in der aus Fig. 47 ersichtlichen Weise mittels des Gummistückes e mit einer kleinen, das Reagens enthaltenden Bürette f, welche durch die Federklemmen g gehalten wird. Man verdünnt dann bei geöffnetem Quetschhahn h durch Saugen an einem auf die Bürette bei i angesteckten Gummischlauch die in der Bürette über dem Reagens stehende Luft, so daß ein etwa in der Pipette zurückgebliebener Gasrest durch die Kapillare d und das Absorptionsmittel entweicht und die Pipette sich vollständig mit Quecksilber füllt. Man unterbricht das Saugen, sobald das Quecksilber

über dem Gummistück *e* sichtbar wird, steckt dann den Gummischlauch bei *l* an die Pipette und saugt das Quecksilber bis in die Kapillare zurück. Hierauf notiert man den Stand, welchen das Absorptionsmittel in der Bürette einnimmt, und saugt dann ein geeignetes Quantum desselben durch die Kapillare *d* in die Pipette. In dem Moment, wo die erforderliche Menge des Reagens übergetreten ist, was man am Stande des Flüssigkeitsmeniskus in der Bürette beurteilen kann, läßt man aus einer bereitgehaltenen Pipette einen Tropfen Quecksilber von *i* aus in die Bürette fallen.

Fig. 47.



Die Menge des eingeführten Absorptionsmittels ist ganz scharf bestimmbar, wenn man nachträglich das eingebrachte Quecksilber so weit in die Pipette saugt, bis wieder Reagens in der Kapillare *d* sichtbar wird, und hierauf nochmals den Stand des Reagens in der Bürette *f* abliest. — Um das Ende der Kapillare äußerlich vollständig von jeder Spur Reagens zu reinigen, stellt man die Pipette mit der Kapillare in ein Becherglas mit destilliertem Wasser. Hierauf saugt man mehrere Male etwas destilliertes Wasser in das obere Ende der Kapillare und entfernt so auch die letzten Spuren des Reagens.

Die zum Versuche vorbereitete Pipette enthält zwischen *v* und *w* Quecksilber, *w* und *x* Absorptionsmittel, *x* und *y* wieder Queck-

silber; sie wird, um etwaige äußerlich haftende Reste des Reagens zu entfernen, mit den Kapillaren in ein Becherglas mit destilliertem Wasser eingetaucht und darauf mit Fließpapier sauber abgetrocknet.

Gaspipetten für feste Absorptionsmittel.

Will man die zu untersuchenden Gase mit festen Absorptionsmitteln in Berührung bringen, so bedient man sich der in Fig. 48 gezeichneten Form. Bei derselben ist das Rohr *c* mit einem Zweigrohr *e* versehen, welches gestattet, daß man feste Körper, z. B.

Fig. 48.

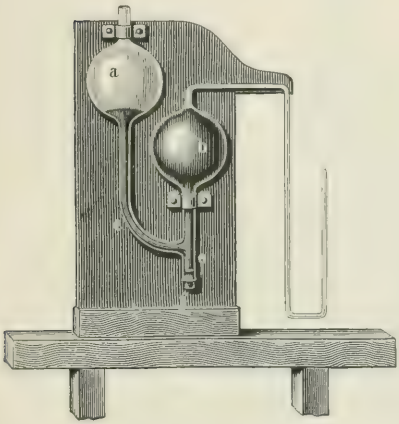
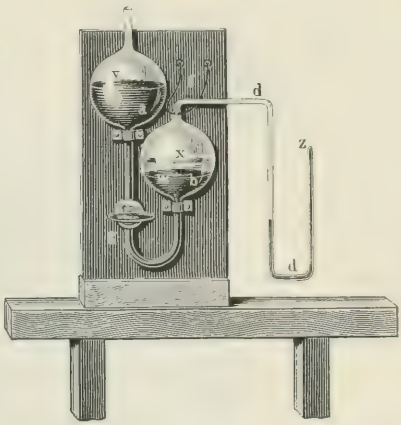


Fig. 49.



in Stangen geformten Phosphor, in die Kugel *b* einführt. Man schließt dann die Röhre *e* bei *f* mit einem Korkstopfen und füllt die Pipette wie gewöhnlich mit Quecksilber. Beim Einsaugen eines Gases bleiben die festen Körper in der Kugel *b* zurück, so daß sie chemisch auf dasselbe einwirken können.

Die Explosionspipette.

Verbrennungen werden in einer Explosionspipette ausgeführt, deren Einrichtung Fig. 49 zeigt. Dieselbe hat bei *f* zwei Platindrähte und bei *g* einen Glashahn eingeschmolzen. Die Drähte stehen in Verbindung mit zwei starken Drahtösen, welche zur Aufnahme der Poldrähte des Induktionsapparates dienen. Will man ein Gasgemisch zur Explosion bringen, so füllt man dasselbe in die Pipette, schließt den Hahn und steckt in das Ende der

Kapillare bei *z* eine feine Nähnadel fest ein, welche verhindert, daß während der Explosion durch den starken Druck das Quecksilber aus der Kapillare herausgeschleudert wird.

Die Absorptionen.

Zur Ausführung der Absorptionen dienen die beschriebenen Gaspipetten, deren Handhabung aus den Durchschnittszeichnungen Fig. 50 und Fig. 51 ersichtlich ist.

Fig. 50.

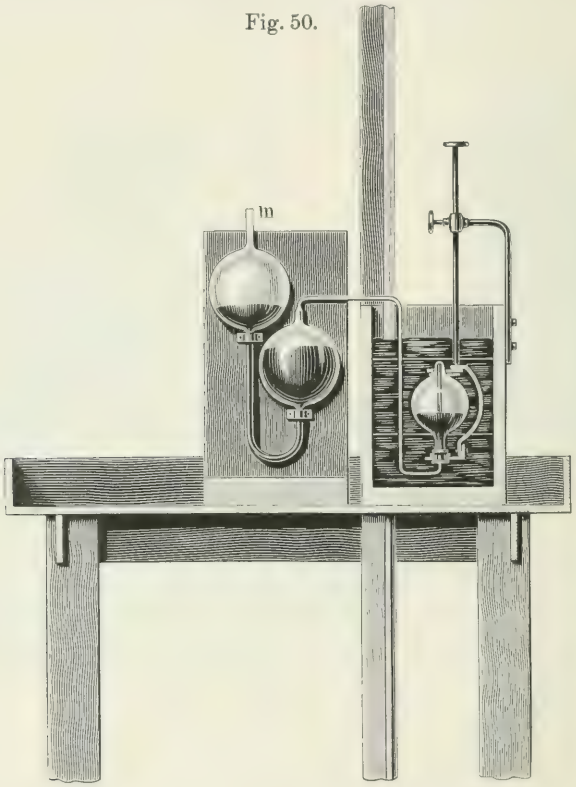
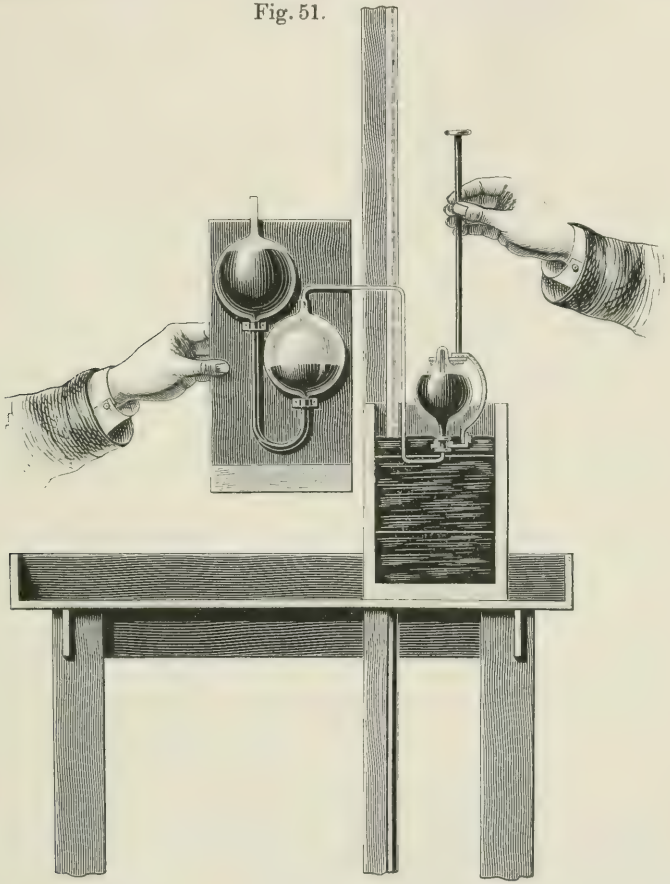


Fig. 50 zeigt die Stellung, in welcher es leicht möglich ist, Gase aus der Meßkugel in die Pipetten bis zum letzten Rest überzuführen. Die Meßkugel wird dabei unter die Oberfläche des Quecksilbers gebracht und dann durch Saugen mit dem Munde an einem bei *m* übergesteckten Gummischlauch der Übertritt des Gases beschleunigt. Die Operation wird unterbrochen in dem

Moment, wo das Quecksilber anfängt, aus der Kapillare in die Kugel der Pipette zu treten.

Die Pipette enthält dann (s. Fig. 46) von v bis w Quecksilber, von w bis x Absorptionsmittel, von x bis y Gas, von y bis z Quecksilber, so daß man nach dem Herausnehmen der Pipette

Fig. 51.



aus der Quecksilberwanne durch heftiges Schütteln in sehr kurzer Zeit eine schnelle Absorption erreicht.

Um das Gas aus der Pipette in die Meßkugel zu führen, gibt man den Apparaten die aus Fig. 51 ersichtliche Stellung.

Anfangs muß man dabei, um das Gas in Bewegung zu bringen, etwas in die Pipette blasen; ist dies geschehen, so wirkt das in

der Meßkugel befindliche Quecksilber aspirierend, so daß das Gas von selbst hinüberströmt. In dem Moment, wo in dem in der Meßkugel befindlichen Teil der Kapillare das Absorptionsmittel nur noch etwa 1 cm von dem Ende entfernt ist, taucht man die Kapillare unter Quecksilber und saugt gleichzeitig mittels eines an die Pipette angesteckten Gummischlauches Quecksilber in die Kapillare. Es gelingt so mit Sicherheit, den Übertritt von Reagens in die Meßkugeln zu vermeiden.

War in der Kapillare ein Gasfaden von etwa 1 cm Länge zurückgeblieben, so entspricht das etwa 0,001 ccm Gas, da die Gesamtlänge der Kapillare von 35 cm (durch Auswiegen mit Quecksilber ermittelt) einen Rauminhalt von 0,038 ccm hat; es entsteht also aus diesem Verlust kein nachweisbarer Fehler.

Der Gang der Analyse ergibt sich aus dem Gesagten von selbst und ist folgender:

Man füllt die wohl gereinigte und befeuchtete Meßkugel mit dem zu untersuchenden Gase, indem man sie in die Quecksilberwanne taucht, mit einer Gaspipette die in derselben enthaltene Luft herausnimmt und dann das Gas entweder mittels einer Gasentbindungsröhre, die man unter die Öffnung der Meßkugel bringt, oder mit einer Pipette einführt.

Es folgen hierauf die notwendigen Messungen, Absorptionen, Verpuffungen, deren Reihenfolgen sich aus der Natur des Gases ergeben.

Da nur bei der Anwendung der rauchenden Schwefelsäure über Quecksilber Schwierigkeiten auftreten, alle anderen Reagenzien aber mit Leichtigkeit in der beschriebenen Weise in den Pipetten gehandhabt werden können, so verweise ich im allgemeinen in bezug auf die Absorption der einzelnen Gase auf das in dem zweiten Teil dieses Buches Gesagte.

Was die Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe anlangt, so kann man dieselbe mit rauchender Schwefelsäure nicht in der im obigen beschriebenen Weise vornehmen, da rauchende Säure beim Zusammenbringen mit Quecksilber auch in der Kälte schweflige Säure entwickelt und saure schwefelsaure Salze bildet, welche sich beim längeren Stehen als dicke Salzkrusten ausscheiden und die Pipetten verstopfen. Da jedoch die von der rauchenden Säure nicht absorbierbaren Gase außerordentlich unlöslich in derselben sind, so kann man sich einer vollständig mit rauchender Säure

gefüllten Schwimmerpipette (s. S. 36) bedienen, so daß das Quecksilber nur innerhalb der Kapillare mit der Schwefelsäure zusammenkommt. Sorgt man dann nur dafür, daß bei der Handhabung der Pipette kein Quecksilber aus der Wanne überfließt, und entfernt man nach dem Gebrauch mittels einer an die Kapillare der Pipette gesteckten Saugpipette alles Quecksilber, so daß sich beim Aufbewahren nur Schwefelsäure in der Pipette befindet, so hat man eine Verstopfung der Pipetten, welche sich, wenn sie einmal eingetreten ist, nur schwer aufheben läßt, nicht zu befürchten.

Um sich vor den Dämpfen der rauchenden Schwefelsäure zu schützen, schaltet man beim Gebrauch zwischen den zum Ansaugen dienenden Gummischlauch und die Pipette ein kleines, dicht mit Stücken von Ätzkali gefülltes Rohr ein.

Da auf diese Weise die zu untersuchenden Gase nicht wie bei den anderen Absorptionen nur mit wenig Reagens zusammenkommen, so daß die Fehler, bedingt in der Löslichkeit der im analytischen Sinn nicht absorbierbaren Gase, von vornherein vernachlässigt werden können, so habe ich, um über die Löslichkeit der fraglichen Gase in rauchender Säure Aufschluß zu erlangen, Leuchtgas durch Absorption von den schweren Kohlenwasserstoffen und der Kohlensäure befreit, den dann verbleibenden Gasrest, bestehend aus Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff, mit einer großen Quantität frischer Schwefelsäure zusammengebracht und das Volumen des Restes vor und nach dem Zusammenbringen bestimmt, wobei sich herausstellte, daß eine Volumenverminderung nicht meßbar war, daß also die Löslichkeit der von Schwefelsäure nicht absorbierbaren Gase vernachlässigt werden kann.

Die einzelnen Versuchsdaten sind folgende:

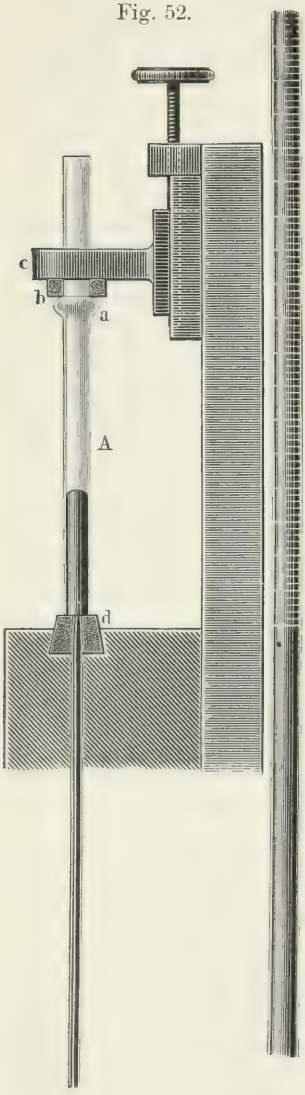
Etwa 25 ccm Leuchtgas wurden längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht, dann mit Ätzkali von der etwa gebildeten schwefligen Säure und den Dämpfen der Schwefelsäure befreit und mit Wasserdampf gesättigt gemessen. Es ergab sich 757,7 mm Druck bei 16,8° C. Hierauf wurde das Gas in einer Pipette mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, nach zweistündigem Stehen in die Meßkugel übergeführt und feucht gemessen.

Es ergab sich 757,7 mm bei 16,6° C.

Die Messung.

Zum Zweck der Messung ist an der Quecksilberwanne, Fig. 42, eine passende kleine Rohrlupe mit einem quer gespannten Faden so angeschraubt, daß man das Rohr *l* der Meßkugel *C* scharf sehen kann. Man kann die Lupe so anbringen, daß sie in genau gleicher Höhe mit dem Nullpunkt der Barometerröhre *D* steht. Da es aber nicht möglich ist, durch Evakuieren ohne Auskochen des Quecksilbers vollständige Luftleere herzustellen, so muß man unter allen Umständen einen Korrektionswert für die Barometerleere ermitteln; man kann darum auch die Lupe in eine beliebige Stellung gegen das Barometerrohr bringen und die Ermittelung des Fehlers dieser Stellung gegenüber dem Nullpunkt in den Korrektionswert für die Luftleere mit einschließen.

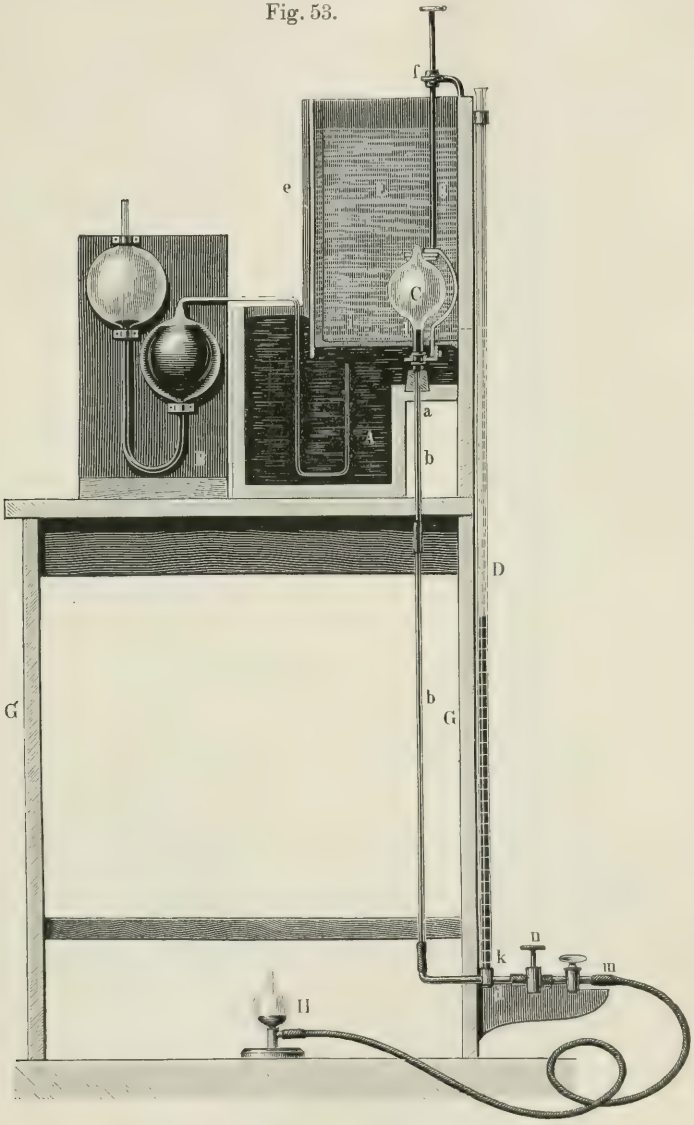
Fig. 52.



Dieser Korrektionswert wird in nachfolgender Weise ermittelt: Man bringt in der Quecksilberwanne über den Gummistopfen *d* (Fig. 52) eine oben und unten offene Glasröhre, welche bei *a* zu einer Wulst aufgeblasen ist, und preßt diese mittels des Schlittens des Pipettenhalters fest auf denselben. Über die Glaswulst bringt man ein Stück Gummi, damit sich nicht Eisen und Glas berühren. Stellt man nun mittels der Niveaukugel den Quecksilbermeniskus in der Glasröhre genau auf den Faden der Lupe ein und liest mittels eines Fernrohres den Stand des Quecksilbers in der Barometerröhre ab, so erhält man den bei jeder Messung in Rechnung zu ziehenden Korrektionswert, wenn man diesen mit dem gerade herrschenden Barometerstand,

weniger der Tension des Wasserdampfes, welche zu der vorhandenen Temperatur gehört, vergleicht.

Fig. 53.



Bei den Gasmessungen wird die Meßkugel auf den Gummistopfen *d* gesetzt und mittels des Halters mit der Schraube fest auf-

gepreßt und dann die Stellung der Marke an der Millimeterskala des Schlittens aufgeschrieben, damit man bei allen ferneren Messungen bei derselben Gasprobe stets die gleiche Stellung einnimmt. Ist in der Meßkugel eine ganz kleine Menge Wasser, so sind die korrigierten Ablesungen am Barometerrohr direkt dem Volumen proportional. Man tut gut, sich von Zeit zu Zeit mit einem feinen Thermometer zu überzeugen, daß bei den verschiedenen Ablesungen im Apparat die gleiche Temperatur herrscht.

Der Ausgleich der Tension des Wasserdampfes wird am sichersten erreicht, wenn man die Absorptionspipetten an einem Ort aufbewahrt, der etwas wärmer ist als die Temperatur, die im Apparat herrscht.

Sollte sich während des Versuches die Temperatur ändern, so muß man sie natürlich mit in Rechnung ziehen. Die Genauigkeit der Analysen kann mit Leichtigkeit um ein ganz Außerordentliches vergrößert werden, wenn man sich einer ganzen Anzahl von Meßkugeln verschiedener Größe bedient, deren gegenseitiges Größenverhältnis man durch Auswiegen mit Quecksilber bestimmt hat. Man bringt dann das zu untersuchende Gas zunächst in die größte Meßkugel und bestimmt einen oder mehrere Bestandteile desselben. Hat sich dadurch das Volumen der verbleibenden Restgase auf etwa die Hälfte oder Zweidrittel vermindert, so führt man den Gasrest in eine kleinere Meßkugel, wodurch man den Vorteil hat, daß wieder die ganze Länge des Barometerrohres für die Messungen zur Verfügung steht und dementsprechend eine viel größere Genauigkeit bei gleichem Ablesungsfehler erreicht werden kann.

Fig. 53 zeigt den Apparat ohne Barometerrohr. Die Volumina sind dann proportional den Zahlen, die man erhält, wenn man den abgelesenen Druck und die Tension des Wasserdampfes von dem gerade herrschenden Barometerstand abzieht. Natürlich muß bei jeder Ablesung Barometerstand und Temperatur bestimmt werden.

Rotameter.

Unter dem Namen Rotameter (Fig. 54) versteht man eine Einrichtung, die darauf beruht, daß durch ein von unten eintretendes Gas ein Indikator-Schwimmer in schnelle Rotation versetzt wird, so daß er sich in einer Glasröhre frei schwebend erhält. Man kann dann an einer Skala die Größe des pro Stunde durchströmen-

Fig. 54.

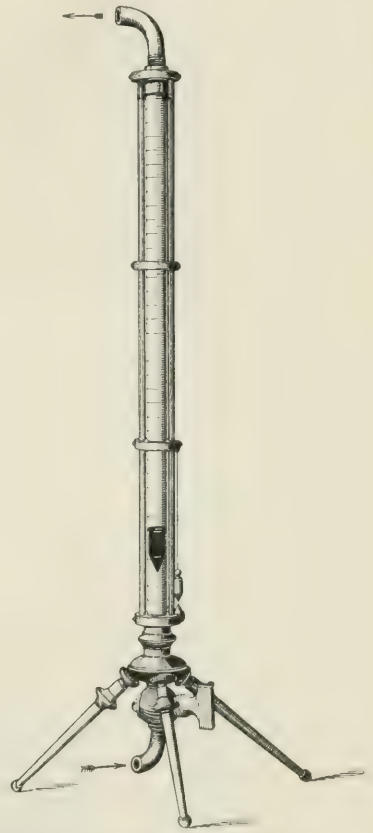
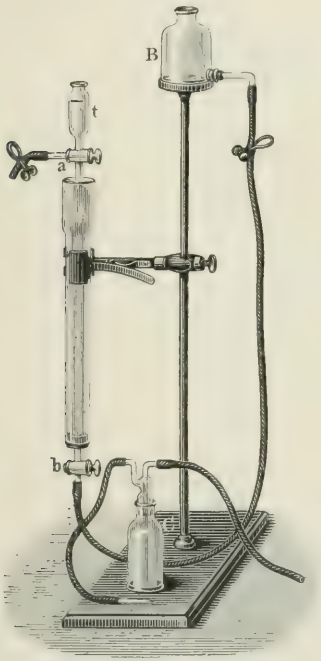


Fig. 55.



den Gasvolumens direkt ablesen. Die Instrumente sind auf die verschiedenen Gase empirisch geeicht.

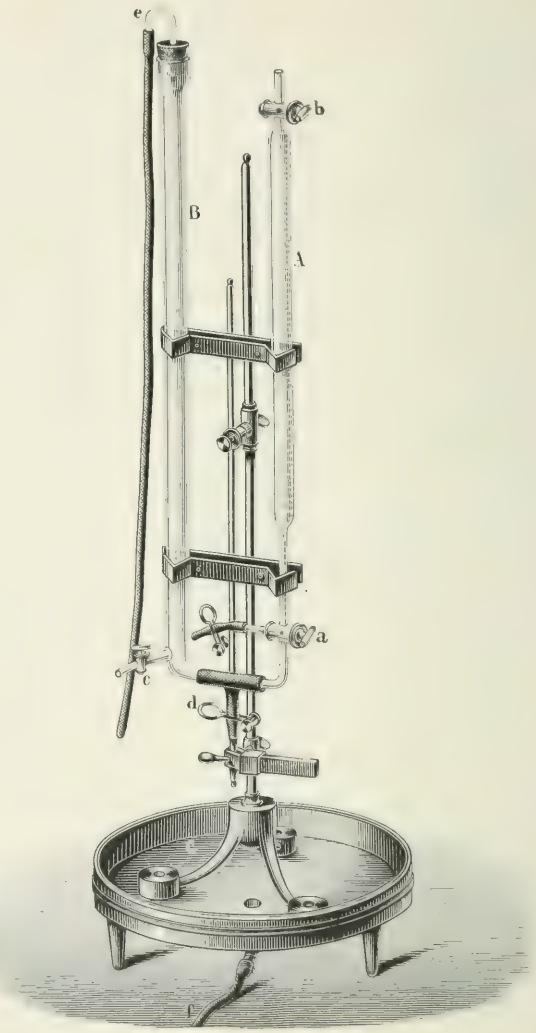
Die Buntesche Gasbürette.

Die Buntesche Gasbürette (Fig. 55) besteht aus der eigentlichen Bürette *A* und dem Niveaugefäß *B*. Die Bürette (Fig. 56) ist oben durch

einen Dreiweghahn, unten durch einen einfachen Hahn geschlossen. Man füllt die Bürette durch den Hahn *a* mit dem zu unter-

Fig. 56.

Fig. 57.



suchenden Gas, so daß es in derselben bis zum Nullpunkt reicht. Dann saugt man mit der Flasche *B* den unter Null stehenden Rest von Flüssigkeit aus, schließt dann den Hahn *b* wieder und

saugt nun so viel von irgend einem Reagens unten ein, bis dieses am Nullpunkt steht. Hierauf schüttelt man das Instrument, steckt dann den vorher ganz mit Wasser angefüllten Gummischlauch der Niveauflasche B darüber und läßt so viel Wasser eintreten, bis der Unterdruck in der Bürette sich ausgeglichen hat.

Der Clemens Winklersche Apparat.

Der Apparat (Fig. 57) besteht aus zwei kommunizierenden Röhren A und B. Das Rohr A faßt etwa 100 ccm und ist graduiert, so daß man noch Zehntelkubikzentimeter ablesen kann. Die Röhren werden von einem passenden Eisengestell getragen, das so eingerichtet ist, daß man dieselben um eine Achse hin und her neigen kann. Der Hahn b ist ein gewöhnlicher Durchgangshahn, während a eine Doppelbohrung besitzt, so daß man A in Verbindung mit B oder durch den Hahn mit irgendwelchen Apparaten in Verbindung bringen kann. Will man den Apparat benutzen, so leitet man das zu untersuchende Gas durch die Hähne a und b durch die Röhre A. Wenn man annehmen kann, daß die Luft aus der Röhre verdrängt ist, schließt man die Hähne und füllt das Rohr B mit dem fraglichen Reagens, welches man zur Absorption des zu bestimmenden Gasbestandteiles benutzen will. Etwaige Luftblasen werden durch den Zweiweghahn ausgelassen; man dreht dann den Hahn a so, daß die Röhren A und B verbunden sind, wodurch das Reagens in die Meßröhre eintritt, und bringt durch abwechselndes Neigen und Geradestellen das Gas zur Absorption.

Zum Zweck der Ablesung läßt man aus dem Hahn c so viel Reagens aus oder gießt in B Wasser zu, bis die Flüssigkeit in den Röhren A und B gleich hoch steht.

Das Gasinterferometer.

Das Gasinterferometer ist nach dem Prinzip des Rayleighschen Interferometers auf Anregung von Haber durch F. Löwe der Zeißwerke in Jena konstruiert. Es gestattet, aus der Änderung der Beugungserscheinungen des Lichtes in verschiedenen zusammengesetzten Gasen einen Schluß auf die Zusammensetzung

zu ziehen. Handelt es sich nur um die Bestimmung eines Gasbestandteiles, so ist das Instrument bequem und sehr genau, sind die Änderungen mehrerer Gasbestandteile möglich, so können durch unvollständige Absorption sehr leicht große Fehler entstehen. Will man z. B. den Wasserstoff in einem Luftballon bestimmen, so muß man nicht vergessen, daß abdunstendes Terpentinöl oder Schwefelkohlenstoff die gefundenen Werte stark beeinflußt.

Vierter Abschnitt.

Aufstellung der Apparate und Einrichtung des Gaszimmers.

Als Gaszimmer verwendet man zweckmäßig einen nach Norden gelegenen Raum, der ein möglichst großes Fenster besitzt.

Der Fußboden muß unbedingt quecksilberdicht sein, was man bei hölzernen Dielen leicht durch Auskleben mit Linoleum erreichen kann.

Ein Gaszimmer muß ferner mit Gas- und Wasserleitung und einem Ausguß für schmutziges Wasser versehen sein.

Der Ausguß besteht am besten aus einem kleinen Sandsteintrog, in welchen an einer Ecke in einer Vertiefung ein Glasrohr mit Glaserkitt eingesetzt ist. Die Vertiefung dient dazu, um die Ansammlung von etwa aus Versehen weggegossenen Quecksilbers zu gestatten. Um dem Sandstein seine Porosität zu nehmen, streicht man ihn mehrere Male mit Akkumulatorenfarbe. Es ist zweckmäßig, in das Abfallrohr ein S-förmiges Stück einzusetzen, das an seinem tiefsten Punkt eine mit einem Kork verschließbare Öffnung hat, um mitgerissenes Quecksilber aufzufangen. Alle Teile der Ableitung, die mit Quecksilber zusammenkommen, müssen aus Steinzeug oder Eisen sein. Am besten sind Steinzeugröhren, deren Muffen mit Teerstricken gedichtet sind. Zement darf nur zum oberflächlichen Schutz angewendet werden, da er beim Zusammenkommen mit Schwefelsäure die Muffen sprengt.

Zum Zweck der Bewegung von Gasen ist es zweckmäßig, eine Wasserstrahl- und eine Quecksilberluftpumpe anzubringen.

Um jederzeit genügend Wasser von Zimmertemperatur zur Hand zu haben, bringt man an einer Stelle eine größere Glasflasche an, die man so mit der Wasserleitung verbindet, daß sie durch einfaches Aufdrehen eines Hahnes gefüllt werden kann. Ein langer Glasheber mit Quetschhahn dient zur Entnahme des Wassers aus der Flasche.

Ein Barometer, elektrischer Strom und ein Induktionsapparat mit Tauchbatterie gehören ferner zu den notwendigen Ausrüstungsgegenständen eines Gaszimmers.

Sehr bequém ist es, zur Aufbewahrung der Pipetten an der Wand auf ganz einfachen eisernen Trägern starke Glasplatten anmachen zu lassen.

Besonderer Wert ist auf eine gute Beleuchtung zu legen, die man am besten erhält, wenn das Gaszimmer einem großen Platze gegenüber liegt. Durch weißen Anstrich der Wände kann ein dunkler Raum sehr wesentlich erhellt werden.

Es ist zweckmäßig, nur den oberen Teil des Fensters zum Öffnen zu machen, den unteren Teil aber aus einer einzigen großen Spiegelglasscheibe bestehen zu lassen. Die Spiegelglasscheibe soll so hoch gehen, daß die größten Apparate noch volles Licht erhalten.

Fünfter Abschnitt.

Reinigung des Quecksilbers.

Destillation im Vakuum.

Eine der besten Methoden zur Reinigung von Quecksilber ist die von Weinhold angegebene Destillation im Vakuum. Leider erhält man dabei nicht vollständig reines Metall. Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, daß auch andere Metalle im Vakuum mit überdestillieren.

Zur Destillation bedient man sich zweckmäßig des in Fig. 58 dargestellten Apparates, der im wesentlichen der Weinholdschen Einrichtung entspricht, in einigen Teilen aber etwas abgeändert worden ist.

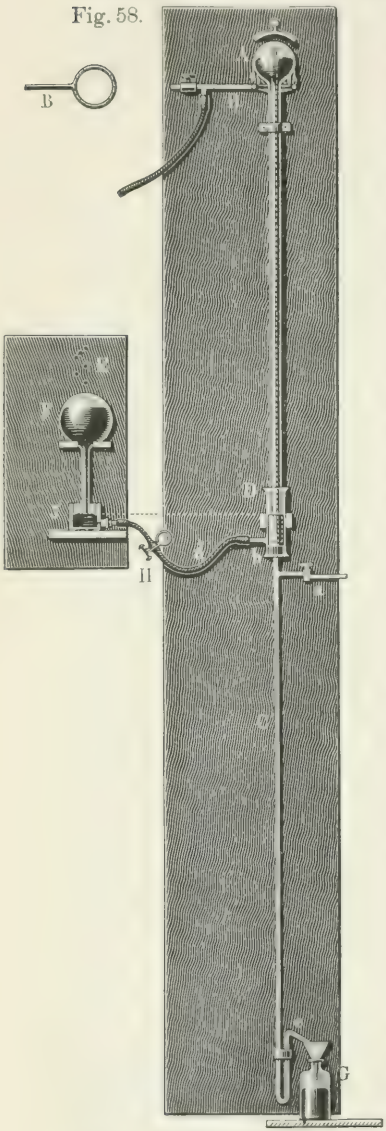
A ist eine Kugelröhre, welche in die weite Röhre *D* eingesteckt ist, so daß sie in derselben unten aufsteht. Durch *D* ist von unten her mittels eines Korkes eine ungefähr 1,60 m lange dünne Glasröhre eingeschoben, so daß sie beinahe an die innere Wölbung der Kugel *A* ragt. Die Röhre *C* ist in der aus Fig. 58 ersichtlichen Weise umgebogen und hat bei *a* ein seitliches Ansatzrohr mit Hahn; *D* steht mittels des Ansatzrohres *b* und eines Gummischlauches in Verbindung mit dem Niveaugefäß *J*.

Will man den Apparat in Gang bringen, so schließt man das Ende der Röhre *C* bei *c* mittels eines Gummischlauches mit Glasstopfen, gibt in *J* etwas Quecksilber und verbindet ihn bei geöffnetem Hahn *a* mit einer gut wirkenden Quecksilberluftpumpe.

In dem Maße, wie die Luft aus dem Apparat herausgepumpt wird, tritt dann Quecksilber von *J* nach *D*, und von da in den Ringraum, welcher zwischen der Kugelröhre *A* und der Röhre *C* gebildet ist, in die Höhe. Sobald die Quecksilberluftpumpe nur noch erbsengroße Luftblasen fördert, hört man mit dem Evakuieren auf. Man bringt dann das Niveaugefäß *J* in eine solche Stellung, daß das Quecksilber bei dem gerade herrschenden Barometerstand die Kugel *A* bis zu $^2/_3$ erfüllt, was leicht durch Verhängen

des Tragbrettes E, welches zu diesem Zweck eine ganze Reihe von Löchern hat, mittels deren es von einem in der Wand steckenden Nagel getragen wird, erreicht werden kann. Erhitzt man jetzt die Kugel mittels eines Ringbrenners, so kommt das Quecksilber in kurzer Zeit zum Sieden, die im Vakuum entwickelten Dämpfe treten in die Röhre C, verdichten sich in derselben und erfüllen nach einiger Zeit den unteren Teil der Röhre so weit, daß die Länge der gebildeten Quecksilbersäule länger ist, als die Höhe des Barometerstandes. Ist dies geschehen, so öffnet man die Röhre C bei c und stellt daselbst eine Flasche zur Aufnahme des gereinigten Quecksilbers unter. Es ist zweckmäßig, dann die Destillation zu unterbrechen und, nachdem der Apparat etwas abgekühlt ist, mittels der Quecksilberluftpumpe den Apparat nun möglichst zu entleeren. Bei diesem zweiten Evakuieren erhält man stets noch sehr namhafte Mengen von Luft, die durch das Erhitzen sich von den Wandungen loslösen.

Fig. 58.



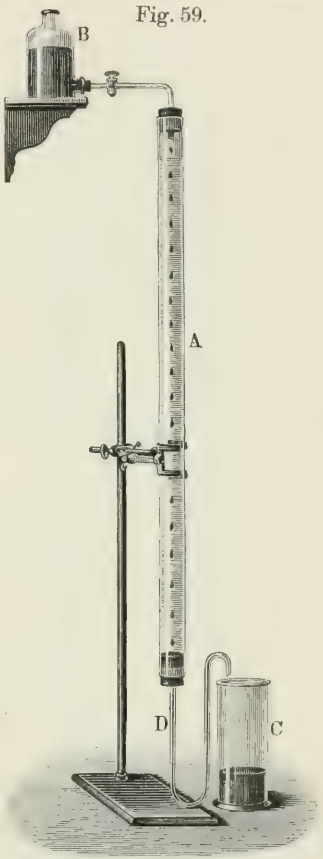
Während des Erhitzens auszupumpen, ist durchaus unstatthaft, weil dann das Quecksilber bei der Druckverminderung durch plötzliches Sieden den ganzen Apparat zerschlagen kann.

Der Ringbrenner B ist aus einem umgebogenen Eisenrohr durch Einbohren von kleinen Löchern hergestellt, so daß ein Kranz kleiner, schwach leuchtender Flammen entsteht. Um die Ausstrahlung der Wärme nach oben zu verhindern, hängt man über die Kugel sehr zweckmäßig einen kleinen Schirm von Asbestpappe. Der so hergerichtete Apparat kann bei sorgfältiger Bedienung

jahrelang gebraucht werden, vorausgesetzt, daß man das Quecksilber stets in ganz trockenem Zustand einbringt.

Zum Zweck des Trocknens bringt man das schmutzige Quecksilber in eine Eisenschale und erhitzt es auf 120 bis 130° C, was man leicht erkennen kann, indem man es mit einem Thermometer umrührt. Das so getrocknete Quecksilber füllt man nach dem Erkalten in die Sturzflasche *F* und kehrt diese, indem man sie mit dem Daumen zuhält, in das Niveaugefäß *J* um. Während dieser Manipulation hält man den Verbindungsgummischlauch *d* mit dem Quetschhahn *H* verschlossen. Um zu destillieren, öffnet man *H* und kann dann den Apparat für zwölf Stunden sich selbst überlassen, nachdem man durch Verhängen des Halters für das Niveaugefäß und die Sturzflasche den Quecksilberstand in *A* entsprechend reguliert hat.

Fig. 59.



Reinigung des Quecksilbers mittels Salpetersäure.

Sehr reines Quecksilber erhält man, wenn man es in dünnem Strahl durch eine etwa 1 m hohe Säule von etwa 5 proz. Salpetersäure fließen läßt.

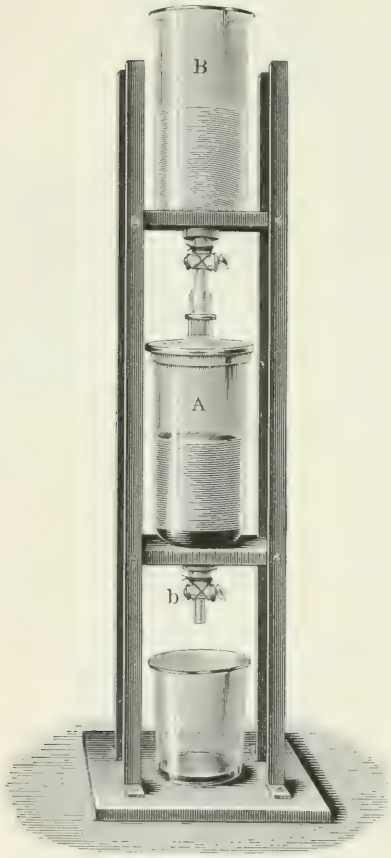
Man verwendet zu diesem Zweck eine Einrichtung, welche in Fig. 59 dargestellt ist.

A ist eine 2 bis 3 cm weite Glasröhre, die unten mittels eines Korkes und einer doppelt gebogenen Glasröhre *D* geschlossen ist. *B* ist die Vorratsflasche für unreines, *C* die für reines Quecksilber. Beim Beginn des Versuches gibt man etwas reines Quecksilber in die Röhre *D* und schichtet dann verdünnte Salpetersäure darüber, welche durch den Druck des Quecksilbers in dem aufsteigenden Teil der Röhre *D* darin gehalten wird. Läßt man dann aus *B* tropfenweise Quecksilber austreten, so tropft dementsprechend das gereinigte Metall nach *C*.

Reinigung mittels Luft.

Nach Crafts wird Quecksilber vollständig gereinigt, wenn man Luft durch das Metall leitet. Für 20 kg Quecksilber genügt ein 48 stündiges Durchleiten. Zink, Kupfer und Blei finden sich vollständig in dem gebildeten Oxyd. Das so gereinigte Metall verändert sich nicht mehr an der Luft.

Fig. 60.



Berzelius hat bereits früher[1]) beobachtet, daß sich fremde Körper durch Schütteln mit Luft aus Quecksilber entfernen lassen. Maumené hat dieses Verfahren zur Herstellung des Quecksilbers für Barometer angewendet, indem er 1 kg Quecksilber in eine Flasche von 1 Liter Inhalt brachte und letztere an dem Rad eines Wagens befestigte. Beim Fahren entsteht nach einigen Minuten ein Staub der fremden Metalle, gemischt mit Quecksilber.

Sehr unreines Quecksilber kann man reinigen, indem man es in einem passenden Kolben mit 5 proz. Salpetersäure überschichtet und dann Luft durchbläst.

Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure und schwefelsaurem Quecksilberoxydul.

Eines der bequemsten Verfahren ist die Reinigung mittels konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas schwefelsaurem Quecksilberoxydul. — Um aus verunreinigtem Quecksilber sofort reines und trockenes Quecksilber zu gewinnen, bedient

[1]) Chem.-Ztg., Jahrg. 1888, S. 741 u. 808. Ann. d. Chim. **87**, 144.

man sich zweckmäßig des in Fig. 60 dargestellten Apparates. Derselbe besteht aus den beiden tubulierten Glocken *A* und *B*, welche unten durch Gummistopfen mit Glashähnen geschlossen sind. In der unteren Glocke befindet sich konzentrierte Schwefelsäure, in der oberen Wasser. Sorgt man nun dafür, daß vor dem Eingießen der Flüssigkeiten die Gummistopfen mit Quecksilber bedeckt sind, so halten sich dieselben unbegrenzte Zeit. Das schwefelsaure Quecksilberoxydul nimmt man zweckmäßig von den Rückständen der Salpeteranalysen (s. Analyse des Salpeters), indem man diese Rückstände direkt nach *A* bringt.

Um schmutziges Quecksilber zu reinigen, schüttet man es in *B* und läßt es dann tropfenweise nach *A* laufen, wo es sich in größerer Quantität ansammeln kann. Es ist dann die Möglichkeit gegeben, jederzeit aus dem Hahn *b* reines trockenes Quecksilber zu entnehmen.

Herstellung von Apparaten.

In bezug auf die Herstellung von Apparaten ist hervorzuheben, daß es ein entschiedener Fehler ist, Röhren zu dickwandig zu machen, da solche von selbst, ohne jede äußere Ursache, einfach durch geringe Temperaturdifferenzen springen. Man vermeide ferner, Apparate an Holz- oder Eisengestellen zu viele Male zu befestigen. Im allgemeinen befestige man die Gläser nur an ganz wenigen Punkten, und zwar immer so, daß nach gewissen Richtungen hin freie Ausdehnung möglich ist. Die Befestigung geschieht am besten in der Weise, daß man ein ganz weites Metallband anwendet, welches man nachträglich mit Gips ausgießt. Ist es notwendig, Platindrähte einzuschmelzen, so bediene man sich einer ganz dünnen Sorte, da es sehr leicht ist, diese absolut gasdicht einzusetzen, während starke Drähte selbst von einem Glasbläser von Fach nicht immer mit Sicherheit dicht eingesetzt werden können. Die schwächsten Sorten Platindrähte können ohne Zuhilfenahme von Emaille eingeschmolzen werden.

Reinigung von Apparaten.

Wenn gläserne Apparate lange Zeit mit Quecksilber und verschiedenartigen Gasen in Berührung gewesen sind, überziehen sie sich leicht im Inneren mit einer Schicht von Schwefelquecksilber, welche sehr schwer weggebracht werden kann. Nach Travers

kann man sie leicht reinigen, indem man sie mit einer Aufschlämmung von Zinkstaub in Wasser ausschwenkt, so daß alle Flächen mit Zink bedeckt sind. Man bringt dann verdünnte Salzsäure in die Apparate, wäscht gut mit Wasser nach und löst hierauf das so reduzierte Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure.

Um die Apparate zu trocknen, spült man sie mit destilliertem Wasser und saugt nach dem Ablaufen längere Zeit einen getrockneten Luftstrom durch dieselben. Das Trocknen unter Anwendung von Alkohol und Äther ist zu verwerfen, da Äther nie ohne Rest verdunstet.

Schmiermittel.

Nach E. Erdmann erhält man ein gutes Schmiermittel für Hähne, wenn man 2 Tle. gelbe Vaseline mit 1 Tl. weißen Wachs zusammenschmilzt und die Mischung zur Entfernung aller verdampfbaren Kohlenwasserstoffe vier Stunden im Vakuum bei 100° erhitzt und einen langsamen Luftstrom durchleitet.

Adeps lanae, das gelbe Wollfett, welches kein Wasser enthält, ist ebenfalls ein gutes Schmiermittel.

Abdichtungsmittel.

Zum Abdichten von Apparaten verwendet man zweckmäßig Marineleim, den man erhält durch langsames Zusammenschmelzen von 100 Tln. Asphalt mit 100 Tln. Guttapercha, was man am besten im Luftbad bei 150 bis 180° macht. Die Masse wird gut gerührt und mit der gepulverten Menge eines walnußgroßen Stückes Kolophonium, 10 Tln. Terpentinöl und 10 Tln. Holzteer versetzt.

Soll die Masse flüssiger werden, so rührt man in die heiße Masse noch so viel Asphaltfarbe (in Terpentin gelöst), bis man den gewünschten Weichheitsgrad hat.

Ein vorzügliches Dichtungsmittel besteht aus 5 bis 6 Tln. weißer Gelatine und 50 Tln. auf dem Wasserbad erwärmtem Glyzerin.

Sechster Abschnitt.

Analyse unter Anwendung von Absorptionsapparaten.

Gase, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, wie Ammoniak, Chlor, schweflige Säure usw., werden am besten in der Weise analysiert, daß man dieselben durch einen passenden Absorptionsapparat leitet und durch Wägung oder Titration ihre Quantität ermittelt. Dabei wird es notwendig, daß man das Volumen der nicht absorbierbaren Gase entweder vor oder hinter dem Absorptionsapparat mit einer geeigneten Einrichtung mißt.

Diese Art der Arbeit ist besonders zweckmäßig, wenn es sich darum handelt, ganz geringe Quantitäten eines Gases zu ermitteln. Während nämlich bei der rein volumetrischen Analyse alle Messungen mit gleicher Schärfe ausgeführt werden müssen, so genügt bei dieser Art der Arbeit eine viel geringere Genauigkeit bei der Messung des Gesamtvolumens. Es werden trotzdem ganz richtige Resultate erhalten, wenn nur die Bestimmung des fraglichen Gases genau ausgeführt wird. Will man z. B. den Kohlensäuregehalt der Luft rein volumetrisch ermitteln, so muß man unter Anwendung von 100 ccm Luft noch die Hundertstel Kubikzentimeter genau messen, wenn man nur einigermaßen den bei der Luftanalyse gestellten Anforderungen entsprechen will. Unter Anwendung einer titrierten Flüssigkeit, mit welcher man das Gas zusammenbringt, kann man aber leicht viel weitergehende Genauigkeit erreichen, mit einer verhältnismäßig groben Messung des Anfangsvolumens. Eine einfache Rechnung macht das am besten klar.

Gesetzt, man nehme 10 Liter atmosphärische Luft zur Analyse und fände bei derselben durch die Titration 4 ccm Kohlensäure, so würde dies einem Gehalt von 0,04 Proz. entsprechen. Nehmen wir an, die Anfangsmessung der Luft sei um 10 ccm falsch, was

einem enormen Versuchsfehler entsprechen würde, so berechnete sich der Gehalt von Kohlensäure zu

Fig. 61.

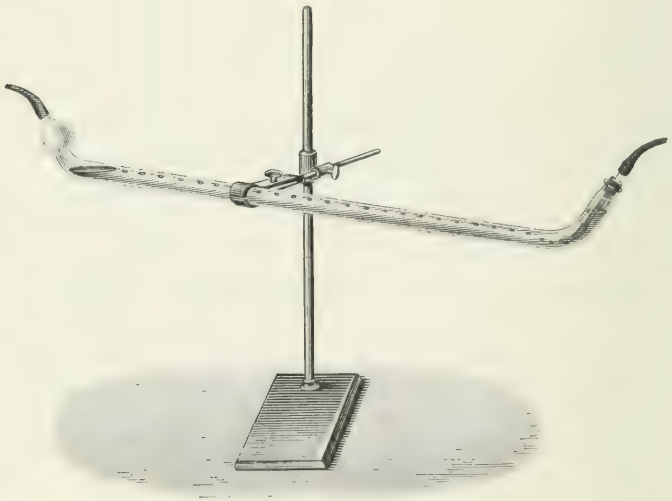
0,039 96 Proz. bei Abnahme von 10 010 ccm Anfangsvolumen oder zu

0,040 04 Proz. bei Abnahme von 9990 ccm.

Bei einer rein volumetrischen Analyse würde der Beobachtungsfehler hingegen $2^1/_2$ mal so groß sein, wie der ganze Betrag der überhaupt vorhandenen Kohlensäure.

Aus dieser Betrachtung folgt, daß man ganz kleine Quantitäten eines Gases in einem großen Volumen anderer Gase, wenn irgend möglich, durch Absorption mit nachfolgender Titration oder Wägung bestimmen soll. — Zur Absorption bedient man sich sehr zweckmäßig zweier hintereinander geschalteter Drechselscher Waschflaschen (Fig. 61).

Fig. 62.

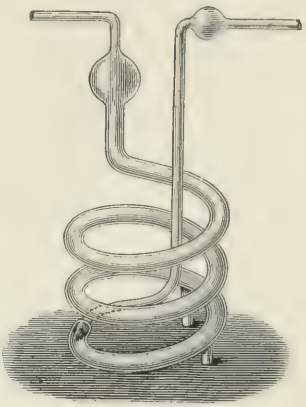


Die von Pettenkofer angegebenen Absorptionsröhren, Fig. 62, die von Cl. Winkler noch eine handlichere Form erhalten haben (Fig. 63), sind ebenfalls sehr zweckmäßige Absorptionsapparate.

Handelt es sich nur um die Absorption von Gasen, so tut die Pettenkofersche Röhre treffliche Dienste. Enthalten die

Gase staubförmige Körper, so gelingt eine vollständige Absorption nicht, die Gasblasen müssen zerteilt werden, was durch eine lange senkrechte Glasröhre mit Glassplittern gut erreicht wird; sehr zweckmäßig ist eine Verbindung einer derartigen Röhre mit einem Peligotschen Rohre (Fig. 64).

Fig. 63.



Kann man während der Absorption das Absorptionsgefäß schütteln, so erreicht man mit einer einfachen Woulfschen Flasche alles, was nötig ist.

Um große Massen von Gasen zu absorbieren, bedient man sich mit Vorteil der von Cl. Winkler gegebenen Einrichtung (Fig. 65).

Fig. 64.

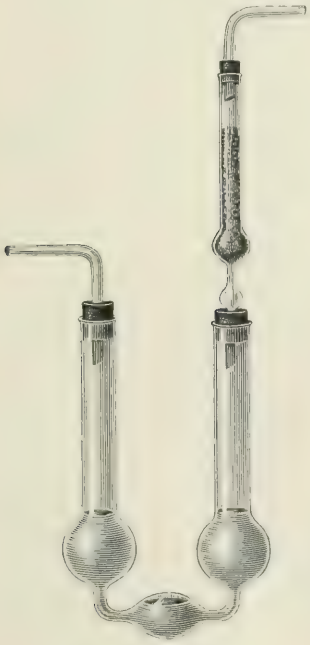
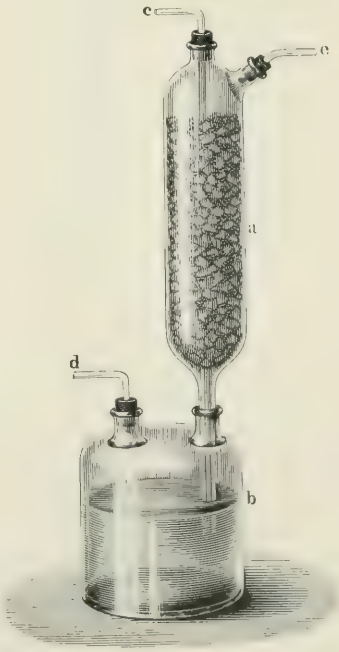


Fig. 65.



Als Material für die Herstellung einer sehr großen Oberfläche wendet er einen leichten, lockeren Bimsstein an. Er gibt dem

Absorptionsgefäß die aus Fig. 65 ersichtliche Gestalt. Der Zylinder *a* endet oben in zwei Tabulaturen, unten in ein Rohr, welches letztere luftdicht in den Hals einer kleinen Woulfschen Flasche *b* eingeschliffen ist. Letztere ist bestimmt, die Absorptionsflüssigkeit aufzunehmen, während jener mit Bimssteinstückchen gefüllt wird. Durch Einblasen von Luft in die Flasche durch *d* bringt man die Flüssigkeit zum Aufsteigen, wobei sich der Bimsstein mit derselben vollsaugt. Öffnet man hierauf *d* wieder, so fließt der Flüssigkeitsüberschuß nach *b* zurück und das Gefäß ist zur Absorption vorbereitet. Man läßt das Gasgemenge durch das Rohr *c* eintreten, welches in die Verjüngung von *a* hinein und bis unter den Flüssigkeitsspiegel reicht; indem das Gas in Blasen in der Absorptionsflüssigkeit aufsteigt, wird ihm der größte Teil seiner absorbierbaren Bestandteile entzogen, der Rest aber wird von der durchfeuchteten Bimssteinschicht zurückgehalten, welche es durchziehen muß, bevor es bei *e* zum Austritt gelangt, und welche eine sehr große Berührungsfläche darbietet.

Fig. 67.

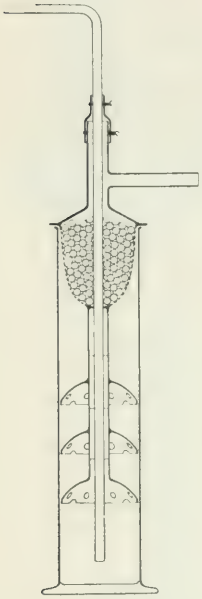
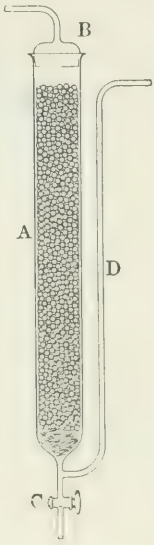


Fig. 66.



Da Bimsstein gewöhnlich kochsalzhaltig ist, so muß er vor der Verwendung mit Schwefelsäure ausgekocht werden. — Fig. 66 zeigt einen Apparat, der von Ascher angegeben worden ist zur Absorption von in sehr kleinen Mengen in den Gasen enthaltenen Bestandteilen.

Der Zylinder *A* ist mit etwa 5 mm großen geblasenen Glaskugeln gefüllt; man gibt nur so viel Absorptionsflüssigkeit in den Zylinder, daß bei schnell strömenden Gasen keine Flüssigkeit über die obersten Glaskugeln gedrängt wird. Die Wirkung des Apparates ist ganz vorzüglich.

In Fig. 67 ist die H. Wislicenussche sogenannte Intensivwaschflasche dargestellt. Dieselbe besteht aus einem Zylinder, in

welchem drei Glasglocken mit Löchern und Einbuchtungen so eingesetzt sind, daß eine sehr starke Zerteilung der Gasblasen stattfindet. Im Stopfen ist eine Füllung von Glasperlen, die mitgerissene Flüssigkeitstropfen zurückhalten soll.

Einen sehr wirksamen Absorptionsapparat hat Reiset[1]) zusammengestellt, welcher ihn in den Stand setzte, mit sehr großem Luftvolumen (600 Liter) zu arbeiten.

Der Absorptionsapparat ist in Fig. 68 a dargestellt.

I ist ein U-förmiges, mit durch konzentrierte Schwefelsäure feucht erhaltenen Bimssteinstücken gefülltes Rohr, welches zur

Fig. 68 a.

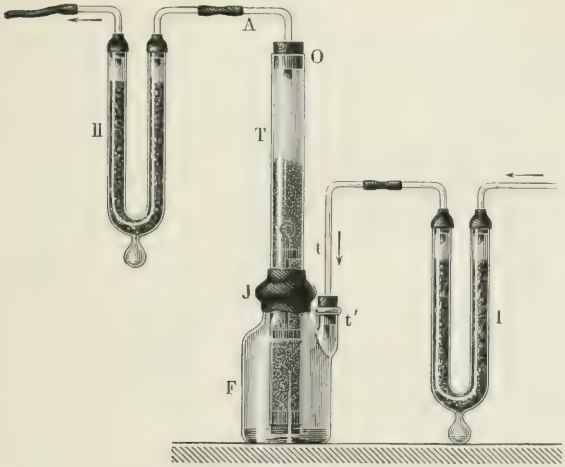
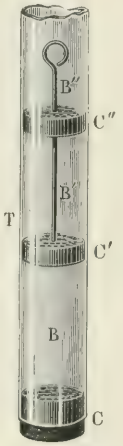


Fig. 68 b.



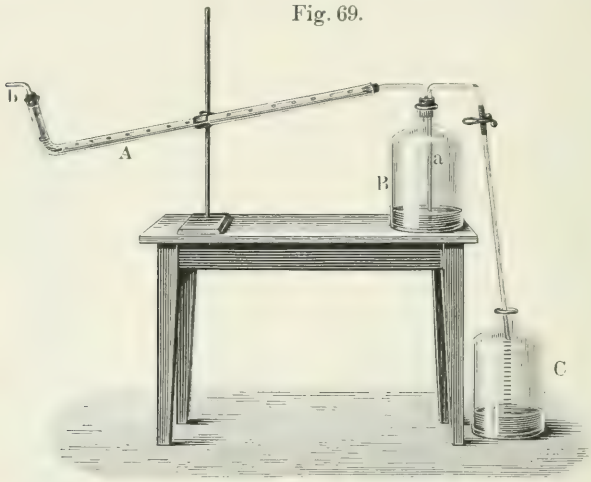
Sammlung der den Durchgang der Luft erschwerenden verdünnten Schwefelsäure am unteren Ende eine Kugel angeschmolzen enthält. Die Röhre *I* funktioniert als Trockenröhre, sie hält die gesamte Feuchtigkeit der zur Untersuchung gelangenden Luft zurück und gibt durch ihre Gewichtszunahme den jedesmaligen Wassergehalt derselben an. Das getrocknete Gas passiert nun die im Tubus der Waschflasche *F* befestigte Röhre *t* und gelangt so in das eigentliche Absorptionsgefäß. Dieses bildet den Hauptteil des Apparates; seine Konstruktion basiert auf einem Prinzip, welches Schlösing anwandte, um den Ammoniakgehalt der Atmosphäre absorbieren zu können und der quantitativen

[1]) Compt. rend. **88**, 1007 und **90**, 1144. Chem.-Ztg. **4**, 485.

Bestimmung zugänglich zu machen. Fig. 68 b verdeutlicht die Einrichtung: drei schwach konische Platinkapseln C, C' und C'' aus dünnem Blech sind durch Reibung im Inneren des Glaszylinders T befestigt; jede Kapsel hat einen Durchmesser von 4 cm und ist von 120 etwa 0,5 mm weiten Löchern durchbohrt.

T hat eine Länge von 0,5 m. Mit Hilfe eines dicht schließenden dicken Kautschukringes läßt sich die Verbindung mit der Waschflasche F leicht herstellen. Vor Beginn des Experimentes bringt man 300 ccm klaren, titrierten Barytwassers in das Rohr, ver-

Fig. 69.



bindet dasselbe luftdicht mit der U-Röhre II, welche genau wie I vorbereitet ist, und stellt die Vereinigung mit dem Aspirator her.

Nach Beendigung des Experimentes, also nach dem Passieren von 600 Liter Luft, fand Reiset das Barytwasser in der Waschflasche und der untersten Abteilung B des Zylinders vollständig mit Carbonat beladen, nur milchig getrübt in B', während in B'' die Lösung klar und durchsichtig erschien, ein Beweis, daß die vollständige Absorption der Kohlensäure erreicht wurde. Bringt man jetzt die Barytlösung in eine gut verschließbare Flasche, spült Zylinder und Waschflasche sorgfältig mit bekannten Quantitäten Wasser nach und vereinigt sämtliche Flüssigkeiten, so erhält man nach Zusatz der durch Wägung der U-Röhre II ermittelten, von der Verdunstung des Barytwassers herstammenden Wassermenge eine Flüssigkeit, welche nach dem vollständigen Absitzen

des Baryumcarbonats durch Titrieren einer gemessenen Quantität der klaren Lösung leicht und sicher den Gehalt an unzersetztem Baryt ermitteln läßt, und eine einfache Rechnung genügt, um den Kohlensäuregehalt der untersuchten Luft zu bestimmen. (Selbstverständlich wird das abgemessene Luftquantum stets auf 0° C und 760 mm Druck reduziert.)

Zur Messung der Gase bedient man sich entweder einer Gasuhr, die mittels einer Wasserstrahlpumpe in Bewegung gesetzt wird, oder eines einfachen Aspirators.

In einfachster Weise kann man die Messung vornehmen, wenn man unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur aus der aus einem Aspirator ausgeflossenen Wassermenge das Gasvolumen berechnet.

Fig. 69 zeigt eine derartige Anordnung.

A ist ein Pettenkofersches Rohr, *B* eine Flasche, welche durch den Glasheber *a* entleert werden kann, *C* eine graduierte Flasche. Will man eine Bestimmung ausführen, so beschickt man die Absorptionsröhre mit einer genau gemessenen Menge Reagens, setzt dann den Heber *a* in Tätigkeit und mißt die Quantität des ausgelaufenen Wassers von dem Moment an, wo die erste Blase durch das Rohr *b* in die Absorptionsflüssigkeit tritt.

Zweiter Teil.

Spezielle Methoden.

Erster Abschnitt.

Allgemeines zur Ausführung der Absorptionsanalysen.

Die Genauigkeit, welche unter Anwendung der oben beschriebenen Apparate bei einfachen Absorptionen auch bei Analysen über wässerigen Flüssigkeiten erreicht werden kann, ist eine so große, daß sie den vollständig exakten Bestimmungen über Quecksilber nur wenig nachsteht, auf alle Fälle auch die größeren Forderungen, welche die Technik an den Chemiker stellt, vollständig befriedigt.

Zum Vergleich folgen zwei nach dieser Methode ausgeführte teilweise Analysen eines am 23. September 1877 entnommenen Leuchtgases mit der exakten Analyse desselben über Quecksilber nach der im ersten Teil beschriebenen Methode:

I. Technische Analyse	II. Technische Analyse	Exakte Analyse über Hg
1,6 Proz.	1,5 Proz.	1,5 Proz. Kohlensäure,
3,1 „	2,9 „	3,0 „ schwere Kohlenwasserstoffe,
1,4 „	1,6 „	1,4 „ Sauerstoff.

Sehr beträchtliche Fehler, die den Wert der Analysen ganz in Frage stellen, entstehen, wenn die Apparate und Reagenzien nicht die Temperatur des Arbeitsraumes haben oder während der kurzen Dauer des Versuches ihre Temperatur ändern. Da z. B. eine Temperaturerhöhung von nur einem Grad auf das Gesamtvolumen von 100 ccm einen Fehler von 0,3 Proz. veranlaßt, so ist natürlich ein Arbeiten in der unmittelbaren Nähe eines

Ofens, Dampfkessels, Feuers usw. durchaus unstatthaft, das Aufbewahren der Apparate und Sperrflüssigkeiten an dem Ort der Analyse unumgänglich notwendig.

Nicht weniger wichtig zur Erlangung wirklich richtiger Werte ist es, daß die Sperrflüssigkeiten in durchaus gleichartiger Weise nach den einzelnen Absorptionen von den Wandungen der Bürette abfließen, da sonst durch das Adhärieren von mehr oder weniger Flüssigkeit an den Glaswandungen ganz bedeutende Fehler entstehen. Man kann sich leicht durch Versuche überzeugen, daß bei über Wasser aufgefangenen Gasen Ablesungen, welche erfolgten, eine Minute nachdem die Gase in der Bürette mit Wasser geschüttelt waren, mit einer fünf Minuten später stattfindenden Ablesung um mehrere Zehntelkubikzentimeter differieren. Bei allen anderen Flüssigkeiten aber, als ätzende Alkalien, Kupferchlorürlösungen, konzentrierte Schwefelsäure usw., findet das Zusammenlaufen viel langsamer statt, so daß Fehler bis zu 1 ccm und mehr entstehen können. Eine große Rolle spielt dabei, wie bei allen Adhäsionserscheinungen, die Beschaffenheit des Glases. Ein unsichtbarer Überzug einer Fett- oder Salzschicht wirkt natürlich ganz anders als die ganz reine Oberfläche.

Während nämlich, wie ich mich durch vielfache Experimente überzeugte, destilliertes Wasser in fünf Minuten vollständig abgelaufen ist, braucht eine 5proz. Natronlauge 10, konzentrierte Schwefelsäure aber 15 bis 20 Minuten zum Zusammenlaufen, so daß ein schnelles und gleichzeitig genaues Arbeiten schon aus diesem Grunde in allen Apparaten, bei welchen man nicht wie bei dem Orsatschen Apparat und der oben von mir beschriebenen Bürette unter Anwendung der Absorptionspipetten immer über derselben Flüssigkeit abliest, durchaus unmöglich ist.

Da bei der im vorhergehenden beschriebenen Methode die Gase in sehr annähernd gleichen oder der Menge der Gase proportionalen Zeiten aus den Pipetten in die Meßbürette strömen, indem sie das Verbindungskapillarrohr passieren und die Adhäsionsverhältnisse des die Bürette erfüllenden Wassers ebenfalls bei den verschiedenen Versuchen nicht geändert werden, so kann man entweder kurz nach dem Überfüllen oder nach dem Zusammenlaufen ablesen und erhält in beiden Fällen gute Resultate. Die genauesten Resultate natürlich nach dem vollständigen Zusammenlaufen.

Beleganalysen.

Teilweise Analyse eines am 13. September 1877 aufgefangenen Leuchtgases.

I. Analyse.

100 ccm Gas zur Analyse verwendet.

Die Ablesungen erfolgten immer fünf Minuten nach dem Überfüllen in die Meßbürette, also nach vollständigem Zusammenlaufen.

Es ergab sich:

2,4 Proz. Kohlensäure,
3,4 „ schwere Kohlenwasserstoffe,
0,8 „ Sauerstoff,
8,1 „ Kohlenoxydgas.

II. Analyse.

Die Ablesungen erfolgten eine Minute nach dem Überfüllen, es wurde das Zusammenlaufen des Wassers in der Bürette nicht abgewartet.

Beginn der Analyse 10 Uhr 36 Minuten,
Ende „ „ 11 „ 14 „

2,0 Proz. Kohlensäure,
3,3 „ schwere Kohlenwasserstoffe,
0,7 „ Sauerstoff,
8,1 „ Kohlenoxydgas.

Zweiter Abschnitt.

Über die Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln.

Es ist kein Zweifel, daß ein Arbeiten mit ungesättigten Absorptionsmitteln unbedingt zu höchst fehlerhaften Resultaten führt, daß vollste wissenschaftliche Schärfe wegen der Schwankungen der Temperatur und des Druckes nur bei der Arbeit über Quecksilber erreicht werden kann. In weitaus den meisten Fällen ist jedoch ein Arbeiten über wässerigen Flüssigkeiten möglich, wenn man dieselben in der Weise sättigt, wie es sich von selbst bei den von mir früher angegebenen Apparaten zur technischen Analyse der Gase herstellt. Es würde einen beträchtlichen Fehler bedingen, wenn man z. B. bei der Untersuchung eines Gemisches von Kohlensäure, Stickoxydul und Stickstoff die Absorptionsflüssigkeiten mit Stickoxydul sättigte, indem man dieses Gas in reinem Zustande durch dieselben leitet und diese also beim Druck einer Atmosphäre damit zusammenbrächte. Der Fehler wird jedoch minimal, wenn man die Absorptionsmittel so sättigt, daß die gelösten Gasmengen genau dem Partialdruck entsprechen, welchen die Gasanteile bei der nachfolgenden Analyse ausüben. Wenn dies nun auch im theoretischen Sinne nicht möglich ist, so wird es doch bis zu einem in den meisten Fällen völlig ausreichenden Grade dadurch erreicht, daß man mit denselben Absorptionsmitteln zwei oder drei Analysen desselben Gasgemenges direkt hintereinander macht. Gerade dieser Umstand ist es, welcher der Arbeit in den von mir früher vorgeschlagenen Pipetten die große Schärfe gibt, welche mit den einfachen Gasbüretten überhaupt nicht erreicht werden kann. Bei der Untersuchung der Gasgemische der Technik, wo es sich um fortlaufende Reihen von Analysen handelt, halten sich die Pipetten von selbst genügend gesättigt, so daß ein doppeltes Analysieren überhaupt nicht nötig ist.

Als Beleg für die ausgesprochenen Behauptungen dienen die von mir vergleichsweise einerseits über wässerigen Flüssigkeiten, andererseits über Quecksilber ausgeführten Analysen.

Es ergab die Bestimmung des Kohlenoxyds in einem Gase mit ungesättigtem Reagens:

8,6 und 8,5 Proz.;

mit gesättigtem Reagens:

8,1 und 8 Proz.

Zwei teilweise Analysen eines am 24. April 1879 entnommenen Leuchtgases ergaben mit ungesättigtem Sperrwasser:

3,5 Proz. Kohlensäure,
4,6 „ schwere Kohlenwasserstoffe,
11,2 „ Kohlenoxyd;

mit gesättigtem Sperrwasser:

3,3 Proz. Kohlensäure,
4,6 „ schwere Kohlenwasserstoffe,
10,3 „ Kohlenoxyd.

Ein Ausspülen der Reagenzien aus der Meßbürette mit Wasser, was verschiedene Autoren vorgeschlagen haben, ist darum, wie man sich auch leicht durch Vergleichung der so erhaltenen Resultate mit denen exakter Gasanalysen überzeugen kann, vollständig untunlich.

Sollen die Werte der Analyse nur bis $^1/_2$ Proz. genau sein, so ist es unnötig, das Sperrwasser vorher mit dem zu untersuchenden Gase zu sättigen.

Bei weitem größere Fehler, als die oben abgehandelten, so daß der Wert der Analysen vollständig illusorisch werden kann, sind bedingt in fehlerhafter Anordnung der Apparate bei der Gasentnahme für die Analyse.

Dritter Abschnitt.

Allgemeines über die Verbrennung der Gase.

Da man nicht für alle Gase Absorptionsmittel besitzt, so ist die Verbrennung eine sehr wichtige Operation.

Die Erhitzung des Gases bis auf die Verbrennungstemperatur erfolgt entweder von innen durch einen elektrischen Funken, der ganze Vorgang spielt sich dann in einem Augenblick als Explosionserscheinung ab, oder vermittelst einer elektrisch erhitzten Platinspirale, welche im Inneren der Gasmasse zum Glühen gebracht wird.

Man kann das Gas auch von außen erhitzen, indem man es durch eine von einer Flamme zum Glühen gebrachte Platin-, Quarzglas- oder Glasröhre leitet.

Die Verbrennung gestattet, die Elementarbestandteile eines einzigen brennbaren Gases von unbekannter Zusammensetzung ihrer Natur, ihrem Volumen und ihrer Verdichtung nach zu bestimmen.

Bunsen hat die theoretischen Grundlagen festgestellt und schreibt darüber in seinen „Gasometrischen Methoden", II. Auflage, 1877, S. 48 bis 51, folgendermaßen:

„Geht man bei dieser Aufgabe von dem kompliziertesten Falle aus, daß in einem Volumen eines Gases x Vol. Kohlenstoffdampf, y Vol. Wasserstoff, z Vol. Sauerstoff und n Vol. Stickstoff enthalten sind, so hat man zur Berechnung dieser Größen x, y, z und n vier Gleichungen nötig. Um diese vier Gleichungen zu erhalten, genügt es, von der zu untersuchenden Gasart ein Volumen V zu verbrennen und 1. die bei der Verbrennung eintretende Kontraktion C, 2. den gebildeten Wasserdampf Y, 3. die gebildete Kohlensäure X und 4. den ausgeschiedenen Stickstoff S zu bestimmen.

Der in der Volumeneinheit des Gases enthaltene Kohlenstoffdampf x gibt $2x$ Kohlensäure, V Vol. geben mithin $2xV$. Man hat daher:

$$X = 2xV \text{ oder } x = \frac{X}{2V}.$$

Das in einem Volumen des Gases enthaltene Wasserstoffvolumen y gibt y Vol. Wasserdampf, V Vol. geben daher Vy. Daraus folgt:

$$Y = yV \text{ oder } y = \frac{Y}{V}.$$

Da ferner in der Volumeneinheit des Gases n Vol. Stickstoff enthalten sind, V Vol. aber Vn Stickstoff enthalten, so ist:

$$S = Vn \text{ oder } n = \frac{S}{V}.$$

Das Volumen des Gases vor der Verbrennung endlich setzt sich aus dem zu untersuchenden Gasvolumen 1 und dem überschüssig zugesetzten Sauerstoffvolumen O zusammen. Das nach der Verbrennung übrig bleibende Gasvolumen ist gleich dem ursprünglich vorhandenen Sauerstoffvolumen O, minus dem zur Kohlensäurebildung nötigen Sauerstoffvolumen $2x$, minus dem zur Wasserbildung erforderlichen Sauerstoffvolumen $^1/_2 y$, plus dem gebildeten Kohlensäurevolumen $2x$, plus dem im ursprünglichen Gase enthaltenen Sauerstoffvolumen z, plus dem bei der Verbrennung aus dem Gase abgeschiedenen Stickstoffvolumen n. Man hat daher für das angewandte Gasvolumen V, wenn man die für x und y gefundenen Werte substituiert:

$$\text{als Vol. vor der Verbrennung } V + O,$$

$$\text{als Vol. nach der Verbrennung } Vz + O + X - X - \frac{Y}{2} + S.$$

Zieht man den oberen Ausdruck von dem unteren ab, so erhält man für das verschwundene Gasvolumen:

$$C = V - Vz + \frac{Y}{2} - S \text{ oder } z = 1 + \frac{Y}{2V} - \frac{C}{V} - \frac{S}{V}.$$

Um V, X, Y, S, C durch den Versuch zu bestimmen, bringt man von dem zu untersuchenden Gase V Vol. in das Verbrennungseudiometer, fügt die zur Verbrennung nötige Menge Sauerstoff O hinzu und entzündet das Gemenge. Das bei der Verbrennung verschwundene reduzierte Gasvolumen ist C. Das Eudiometer wird nun in einem passenden Apparat einer Temperatur von 100° C ausgesetzt. Die Differenz der reduzierten, vor der Erhitzung und nach der Erhitzung gemessenen Gasvolumina ist Y. Mittels einer Kalikugel wird nun das Kohlensäurevolumen

X bestimmt. Der Rückstand im Eudiometer besteht nur aus Stickstoff, vermengt mit einer unbekannten Menge überschüssigen Sauerstoffs. Dieser, durch Verbrennung mit Wasserstoff bestimmt und abgezogen, gibt das Stickstoffvolumen S.

Hat man sich durch chemische Reaktionen überzeugt, daß das Gas keinen Sauerstoff enthält, daß also $z = 0$ ist, so wird

$$0 = 1 + \frac{Y}{2V} - \frac{C}{V} - \frac{S}{V},$$

und wenn man den Wert Vy für Y substituiert, so erhält man:

$$0 = 1 + \frac{y}{2} - \frac{C}{V} - \frac{S}{V} \text{ oder } y = 2\left(\frac{C}{V} + \frac{S}{V} - 1\right).$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich daher das in der Volumeneinheit eines sauerstofffreien Gases enthaltene Wasserstoffvolumen aus der Kontraktion berechnen, ohne daß man nötig hat, das Wasserdampfvolumen Y direkt zu bestimmen. Die Methode gilt für Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und alle Gase von folgender Zusammensetzung:

		n	Vol.	$C + n_1$	Vol.	$N = 1$	Vol.		
		n	„	$C + n_1$	„	$O = 1$	„		
		n	„	$C + n_1$	„	$H = 1$	„		
		n	„	$H + n_1$	„	$O = 1$	„		
		n	„	$H + n_1$	„	$N = 1$	„		
		n	„	$N + n_1$	„	$O = 1$	„		
n	Vol.	$C + n_1$	„	$H + n_2$	„	$O = 1$	„		
n	„	$C + n_1$	„	$H + n_2$	„	$N = 1$	„		
n	„	$H + n_1$	„	$O + n_2$	„	$N = 1$	„		
n	„	$C + n_1$	„	$O + n_2$	„	$N = 1$	„		
n	„	$C + n_1$	„	$H + n_2$	„	$O + n_3$	„	$N = 1$	Vol.

Man sieht, daß sich unter den aufgeführten Gasen einzelne finden, nämlich O und n Vol. $N + n_1$ Vol. $O = 1$ Vol., welche keinen mit Sauerstoff verbrennbaren Bestandteil enthalten. Bei solchen Gasen muß man Wasserstoff statt des Sauerstoffs zur Verbrennung anwenden. Ist das Anfangsvolumen V, das bei der Verbrennung verschwundene Gasvolumen C und das gefundene

rückständige Stickstoffvolumen S, so ergeben sich durch eine ganz ähnliche Betrachtung die Gleichungen:

$$V(1 + 2z - n) = C;\ Vn = S$$

oder

$$z = \frac{C + S - V}{2V};\ n = \frac{S}{V}.$$

Ist es einerseits so möglich, durch die Verbrennung die unbekannte molekulare Zusammensetzung eines Gases zu bestimmen, so ist es andererseits natürlich auch möglich, in einem Gasgemisch von bekannter qualitativer Zusammensetzung durch Verbrennung das quantitative Verhältnis der einzelnen Bestandteile zu ermitteln.

Durch das Experiment läßt sich ermitteln:

1. Die Gesamtkonzentration, welche die Gase bei ihrer Verbrennung ergeben.
2. Das bei der Verbrennung gebildete Wasser.
3. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure.
4. Der zur Verbrennung verbrauchte Sauerstoff.
5. Der nach der Verbrennung bleibende Stickstoff.

Da sich aus den so experimentell gewonnenen Zahlen und den bekannten Verbrennungsverhältnissen der Gase fünf Bedingungsgleichungen aufstellen lassen, so kann man dieselben mittels einer einzigen Verbrennung in einem Gasgemisch, welches fünf verschiedene Gase enthält, welche qualitativ bekannt sind, ihrer Quantität nach bestimmen."

Es ist dies jedoch nur der Fall, wie E. Graefe[1]) nachgewiesen hat, wenn die Gase keiner homologen Reihe angehören. Die Bestimmung ist dann nach dem Vorgang von Berthelot[2]) möglich, wenn man das Gemisch der Gase durch Diffusion, Absorption oder Kondensation ändert und die entstandenen neuen Mischungen untersucht.

Da man jedoch für die meisten Gase Absorptionsmittel kennt, welche eine scharfe Trennung gestatten, so wird die Verbrennung gewöhnlich nur angewendet zur Trennung des Stickstoffs von Wasserstoff, Sumpfgas und der höheren Glieder der Sumpfgasreihe.

[1]) Über das Vorkommen und die Bestimmung von Methanhomologen im Ölgas. Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1903.

[2]) Traité pratique de l'Analyse des Gaz 1906, S. 450.

Von besonderer Bedeutung ist die von Bunsen gefundene Tatsache, daß Stickstoff und Sauerstoff bei sehr heftigen Explosionen sich direkt zu Stickoxyd bzw. Übersalpetersäure und Salpetersäure verbinden. Bunsen fand, daß

100 Vol. Luft mit 13,45 Knallgas nicht mehr verbrannten.

							rückständige Luft
100	Luft	mit	26,26	Knallgas	verbrannt,	hinterließen	100,02
100	„	„	34,66	„	„	„	100,15
100	„	„	43,72	„	„	„	100,07
100	„	„	51,12	„	„	„	99,98
100	„	„	64,31	„	„	„	99,90
100	„	„	78,76	„	„	„	99,43
100	„	„	97,84	„	„	„	96,92
100	„	„	226,04	„	„	„	88,56

Bunsen sucht die Ungenauigkeiten, welche viele der älteren auf gasometrischem Wege gewonnenen Resultate darbieten, zu vermeiden, indem er bei seinen Versuchen auf 100 Vol. nicht brennbares Gas nie mehr als 26 bis 64 Vol. brennbares Gas verwendet.

Es ist kein Zweifel, daß diese Zahlen einen sehr schönen Anhalt bieten, ich möchte jedoch hervorheben, daß dieselben keine allgemeine Gültigkeit haben. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, daß die Explosionserscheinungen unter Anwendung von Sumpfgas und Sauerstoff oder Kohlenoxyd und Sauerstoff ganz andere sind und daher andere Mischungsverhältnisse erfordern.

Die genannten Gase geben nämlich weniger heftige Explosionen. Unter Einhaltung der Bunsenschen Normen kann man höchstens in den Fall kommen, daß die hergestellten Gasgemische nicht explosionsfähig genug sind, die Verbrennung von Stickstoff wird man immer mit Sicherheit vermeiden. Beim Arbeiten lernt man sehr bald nach der Feuererscheinung, die bei der Explosion auftritt, zu beurteilen, ob man sich an der Grenze der Explosionsfähigkeit befindet oder nicht. Für vollständige Verbrennung ist es notwendig, daß eine lebhafte Feuererscheinung eintritt. Bei unvollständiger Verbrennung kann man das Fortschreiten der Verbrennung durch das Gasgemisch mit dem Auge verfolgen.

A. White[1]) hat gezeigt, daß in der Explosionspipette das Gasgemisch etwas weniger brennbar sein darf als im Bunsenschen

[1]) Journ. of the Amer. chem. Soc. 1901, Nr. 7.

Eudiometer. Das Verhältnis soll zwischen drei und vier gehalten werden, so daß also auf 1 Tl. explosives Gas 3 bis 4 Tle. unbrennbares Gas kommen. Unter allen Umständen verbrennen aber geringe Quantitäten von Stickstoff. Ist Methan gegenwärtig, so nimmt die Quantität des verbrannten Stickstoffs zu. Auch die Methode von Winkler, Dennis und Hopkins gibt zu hohe Resultate, wenn die Spirale stark glüht.

Jedes Gas brennt nur mit Luft gemischt innerhalb gewisser Grenzen.

Es verbrennt noch, wenn ein Gas in 100 Vol. einer Mischung mit Luft enthält:

5 bis 13 Proz.	CH_4	5 bis 28 Proz.	Leuchtgas
3 „ 82 „	C_2H_2	6 „ 13,4 „	Ölgas
4 „ 22 „	C_2H_4	4 „ 15,5 „	Mischgas, bestehend
5 „ 72 „	H	aus 25 Proz. C_2H_2 und 75 Proz. Ölgas	
13 „ 75 „	CO	11,9 bis 28,5 Proz.	COS
9 „ 55 „	Wassergas		

Die Brennbarkeit ist aber sehr von der Größe des Funkens abhängig.

Eitner[1]) gibt die folgenden Explosionsgrenzen an:

Kohlenoxyd	16,6 bis 74,8
Wasserstoff	9,5 „ 66,3
Wassergas	12,5 „ 66,6
Acetylen	3,5 „ 52,2
Leuchtgas	8 „ 19
Äthylen	4,2 „ 14,5
Alkohol	4 „ 13,6
Methan	6,2 „ 12,7
Äther	2,9 „ 7,5
Benzol	2,7 „ 6,3
Pentan	2,5 „ 4,8
Benzin	2,5 „ 4,8

Nach Graefe erlöschen Lampen in folgenden Gasgemischen:

	Kohlensäure Proz.	Sauerstoff Proz.	Stickstoff Proz.
Rüböl	3,7	15,3	81
Benzin	4	15	81
Acetylen	9	9,8	81,2

[1]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers.. Nr. 45.

Hat man größere Quantitäten von Gasen zur Verfügung, so kann man dieselben dadurch zur Verbrennung bringen, daß man sie, mit Luft oder Sauerstoff gemischt, über glühendes Kupferoxyd leitet und die gebildete Kohlensäure und das Wasser gewichtsanalytisch bestimmt. Nach dem Vorgang von R. Fresenius[1]) bedient man sich einer etwa 30 cm langen und nicht zu weiten Verbrennungsröhre, welche mit grobkörnigem Kupferoxyd ohne Kanal gefüllt ist. Man hält das Kupferoxyd dicht zusammen, indem man an beiden Seiten des Rohres 7 cm lange Pfropfen von erst in feuchter, dann in trockener Luft ausgeglühtem Asbest einschiebt. Das Rohr wird mit Drahtnetz umhüllt und wird in einem kleinen Elementarofen durch mehrere Brenner zum mäßigen Glühen erhitzt.

Das Gas und die zur Verbrennung dienende Luft oder Sauerstoff werden vorher über Natronkalk und Chlorcalcium geleitet und treten am besten erst im Inneren der Verbrennungsröhre zusammen, indem man sie getrennt mittels eines doppelt durchbohrten Korkes einführt. Das Gas muß vorher genau gemessen sein. Das bei der Verbrennung entstandene Wasser wird in einem Chlorcalciumapparat, die Kohlensäure in einem Liebigschen Kaliapparat aufgefangen.

Weit einfacher führt man die Verbrennung vermittelst einer der im nachfolgenden beschriebenen Apparate aus.

Die Explosionspipette für technische Gasanalyse

besteht aus der dickwandigen Explosionskugel *a* und der Niveaukugel *b*, welche durch einen übersponnenen Gummischlauch miteinander verbunden sind. Die Explosionskugel hat bei *c* zwei dünne Platindrähte, welche etwa 2 mm voneinander abstehen, eingeschmolzen, bei *d* befindet sich ein Glashahn, der obere Teil der Explosionskugel geht in eine ganz enge Kapillare *e* über, deren Ende durch ein kurzes Stück Gummischlauch mit Quetschhahn geschlossen ist. Um zu vermeiden, daß bei der Explosion der Verschlußgummi übermäßig ausgedehnt wird, verschließt man nach Abnahme des Quetschhahnes die Pipette in der aus Fig. 70 ersichtlichen Weise. *a* ist ein Glasstopfen, der mit zwei Drahtligaturen fest in dem Gummi *c* ein-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **3**, 339.

gesetzt ist. *d* ist eine unten und oben offene Glasröhre, die man auf einen über das Ende der Kapillare geschobenen Korkstopfen fest aufsetzt. Man füllt dann den Zwischenraum, den diese Röhre mit dem Verschlußgummi läßt, mit Wasser aus und setzt hierauf den zweiten Korkstopfen *f* fest ein, den man mittels eines (in der Zeichnung nicht dargestellten) Drahtes fest aufpreßt, so daß die ganze Röhre von oben nach unten gedrückt wird. Dieser Verschluß ist so fest, daß bei der Explosion keinerlei Gasblasen in den Gummi gelangen können. Es ist zweckmäßig, die Kapillare der Explosionspipette ganz eng zu machen, da sie dann eine enorme

Fig. 70.

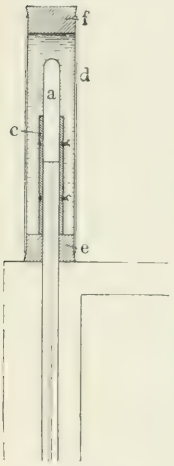
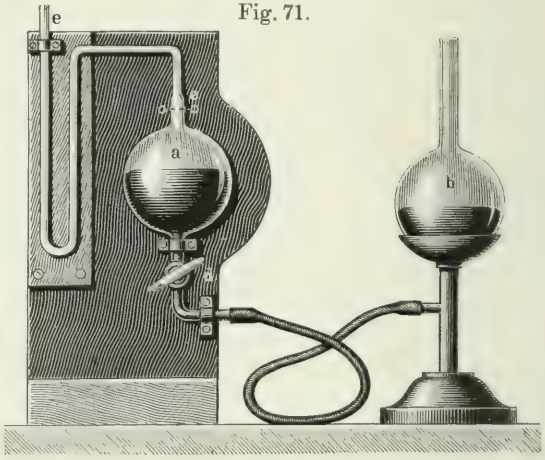


Fig. 71.



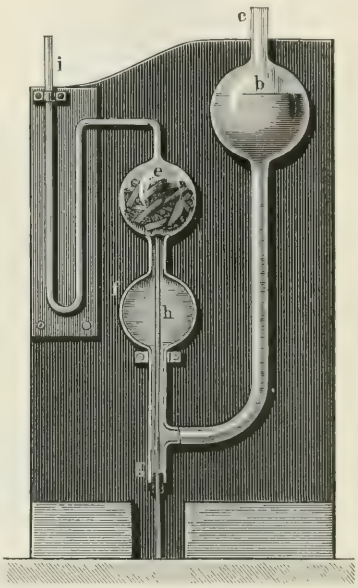
Reibung bietet, die verhindert, daß Gasblasen herausgeschleudert werden. Während man im allgemeinen für die technische Gasanalyse die Pipetten und Büretten mit wässerigen Flüssigkeiten füllt, verwendet man für die Explosionspipette Quecksilber. Unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit während der Explosion wird es möglich, nachträglich die durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure zu bestimmen. Explodiert man über Wasser, so ist eine spätere Messung der erzeugten Kohlensäure nicht statthaft. Der Druck in der Pipette ist nämlich während der Explosion so bedeutend, daß sehr beträchtliche Mengen von Kohlensäure absorbiert werden, wenn man Wasser als Sperrflüssigkeit verwendet. Explodiert man über Quecksilber, so erhält man sehr befriedigende Resultate, auch wenn man nach-

träglich die Kohlensäure in einer Bürette, die mit Wasser gefüllt ist, mißt.

Da man häufig in der Lage ist, Gasgemische untersuchen zu müssen, die nicht genug brennbare Bestandteile enthalten, um, mit Sauerstoff oder Luft gemischt, explosiv zu sein, so wendet man zur Hervorrufung der Verbrennung reinen Wasserstoff an.

Zur Entwickelung des reinen Wasserstoffs dient die Wasserstoffpipette.

Fig. 72.



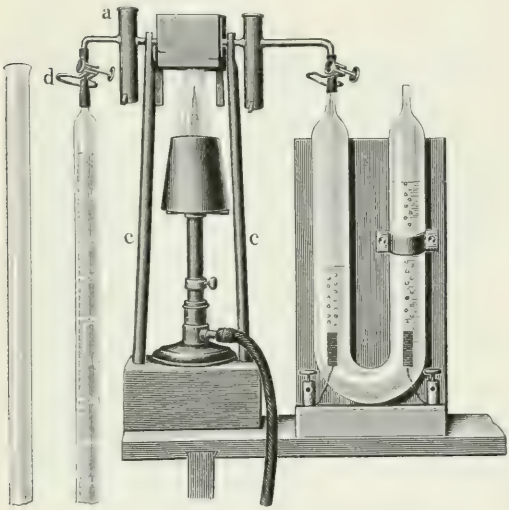
Die Wasserstoffpipette, Fig. 72, ist eine einfache Absorptionspipette, bei der an Stelle der ersten großen Kugel zwei kleine Kugeln getreten sind. Durch den Rohransatz *g* ist ein Glasstab *h* bis in die Kugel *e* geschoben. Der Glasstab ist in *g* mittels eines übergeschobenen kurzen Gummistückes abgedichtet und dient dazu, Stücke von chemisch reinem Zink in der Kugel *e* zu erhalten. Zur Füllung wird die Pipette umgekehrt, der Glasstab herausgenommen, die Zinkstücke in die Kugel *e* gebracht. Die Pipette wird dann wieder geschlossen, senkrecht gestellt und nun durch die Röhre *c* zehnfach verdünnte Schwefelsäure mittels eines Trichters eingefüllt. Durch ein aufgestecktes Stück Gummischlauch mit Quetschhahn wird die Pipette bei *i* geschlossen. Nach kurzer Zeit wird der entwickelte Wasserstoff die Säure zurückdrängen.

Will man reinen Wasserstoff entnehmen, so saugt man mittels einer Gasbürette den Wasserstoff aus der Pipette, bis die Schwefelsäure anfängt, in die Kapillare zu treten. Es erfolgt dann sofort Neuentwickelung von reinem Wasserstoff, den man zu den Analysen benutzt. Macht man mehrere Analysen hintereinander, so ist natürlich eine Neuentwickelung nicht nötig, da der Wasserstoff dann rein genug ist, während nach längerem Stehen immer etwas Luft durch die Schwefelsäure diffundiert. Will man eine etwas

lebhaftere Wasserstoffentwickelung erreichen, die unter Anwendung von ganz reinem Zink und reiner Säure bekanntlich nicht eintritt, so bringt man mit dem Zink zusammen noch einige Platinblechschnitzel in den Apparat.

Fig. 73 zeigt eine Einrichtung, mit der man leicht chemisch reinen Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse herstellen kann. In einem U-Rohr befinden sich zwei Platinblechelektroden. Durch Einsaugen einer verdünnten Lösung von Phosphorsäure oder Natronlauge wird das U-Rohr so weit gefüllt, daß in dem einen Schenkel die Flüssigkeit bis an die obere Kapillarröhre reicht, wenn sie in dem anderen gerade noch die Elektrode bedeckt; dann wird elektrischer Strom eingeschaltet, so daß in dem ganz erfüllten Schenkel sich das Gas entwickelt, welches man darzustellen gedenkt. Hat sich dann so viel Gas entwickelt, daß das ganze Rohr damit erfüllt ist, so saugt man es mittels einer Gasbürette nochmals bis an die Kapillare, wodurch der in der Flüssigkeit vorhandene Luftgehalt entfernt wird. Entwickelt man hierauf wieder Gas, so ist dieses luftfrei, es enthält jedoch geringe Spuren von Sauerstoff oder Wasserstoff, je nachdem man Wasserstoff oder Sauerstoff entwickelt. Diese geringen Spuren von Unreinigkeit werden vollständig entfernt, indem man beim Überführen in die Bürette das Gas durch eine glühende Platin- oder Quarzkapillare leitet, wie es in der Fig. 73 dargestellt ist.

Fig. 73.



Die Explosionspipette für den Apparat zur exakten Analyse.

Auch bei der exakten Analyse ist das bequemste, die Explosionen in einer dafür besonders konstruierten Pipette auszuführen.

Die Pipette unterscheidet sich von den gewöhnlichen Pipetten nur dadurch, daß dieselbe bei *a*, Fig. 74, einen Hahn, bei *b* zwei Platindrähte eingeschmolzen hat. Will man darin Gasgemische verbrennen, so führt man dieselben in der gewöhnlichen Weise über, schließt dann den Hahn und steckt in die Mündung der Kapillare bei *c* eine schwache Nähnadel fest ein. Bringt man hierauf

Fig. 74.

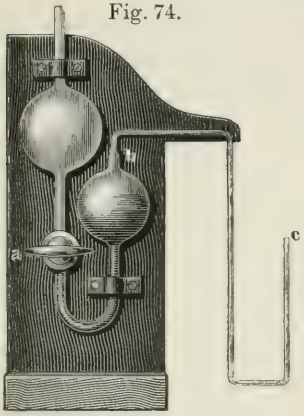
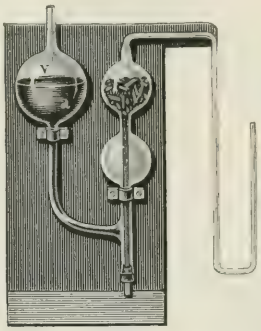


Fig. 75.



die Platindrähte mit einem Induktionsapparat in Verbindung, so wird beim Schließen der Kette durch das Überspringen des Funkens das Gemisch entzündet.

Zur Entwickelung des Wasserstoffgases dient die in Fig. 75 abgebildete

Wasserstoffpipette.

Dieselbe ist entsprechend der gleichen Pipette für die technische Gasanalyse konstruiert.

Zur Entwickelung von Knallgas dient am zweckmäßigsten ein dem Bunsenschen Knallgasentwickler nachgebildeter Apparat.

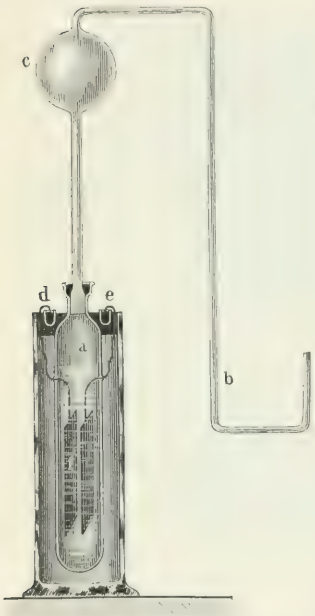
Der Knallgasentwickler.

Verfasser hat gefunden, daß bei der Entwickelung des Knallgases immer etwas Ozon gebildet wird, welches sich beim Durchleiten durch Quecksilber mit diesem verbindet.

Es hinterläßt daher Knallgas, in welchem nicht vorher das Ozon zerstört wurde, bei Arbeiten über Quecksilber nach der Explosion einen geringen Rest von Wasserstoff. Fängt man Knallgas über Jodkalium auf, so wird selbst nach stundenlanger

Entwickelung Jod ausgeschieden. So ergab ein direkter Versuch pro Liter 0,7 ccm freien Wasserstoff. Der Ozongehalt läßt sich beseitigen, indem man entweder während der Entwickelung den Apparat in 90° warmes Wasser setzt, oder indem man das Knallgas vor seiner Verwendung 12 Stunden lang in zerstreutem Tageslicht stehen läßt, wodurch das Ozon von selbst verschwindet. Da der letzte Weg der bequemste ist, so hat der Apparat, Fig. 76, zwischen Gasentbindungsrohr und Entwickelungsgefäß *a* eine Kugel *c* von etwa 50 ccm Inhalt. Füllt man den Apparat beim Ingebrauchnehmen durch $1^1/_2$ Stunden dauernde starke Knallgasentwickelung mit demselben an und beobachtet man die Vorsicht, daß man innerhalb 24 Stunden nie mehr als 40 ccm Knallgas zur Analyse entnimmt, so hat man auf diese Weise immer ganz reines Knallgas zur sofortigen Verwendung zur Verfügung. Zur Entnahme des Gases wird der Apparat durch die Gasentbindungsröhre mit der Meßkugel verbunden und durch Nachentwickelung von Knallgas je nach Bedarf von demselben übergetrieben. Es drängt dann das frisch entwickelte ozonhaltige Gas das reine vor sich her. Zwei kleine, mit Quecksilber gefüllte Glasnäpfchen *d* und *e* dienen zur Verbindung mit der Batterie. Das Knallgas entwickelt sich an den Polplatten *f*. Ein kleiner Quecksilberfaden bei *b* hält den Apparat gasdicht geschlossen.

Fig. 76.



Dieser Apparat hat den großen Vorzug, daß man jederzeit chemisch reines Knallgas zur Hand hat, vorausgesetzt, daß man nicht vergißt, den Apparat bei *b* mit einem Quecksilberfaden geschlossen zu halten.

Man kann den Apparat auch mit Gasbüretten mittels einer zweimal gebogenen Kapillare und Gummistücken verbinden. Es ist unpraktisch, Knallgas aus einem U-Rohr, in dessen einem Schenkel zwei Elektroden sind, zu entwickeln, weil man dann jedesmal lange Gas entwickeln muß, ehe das

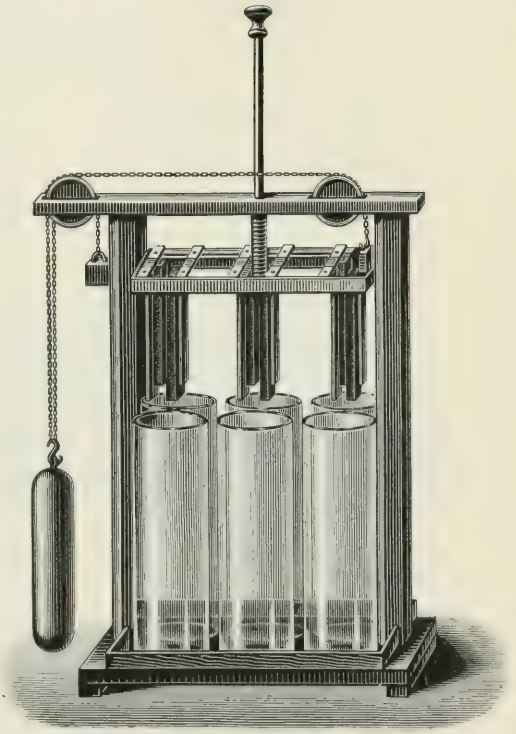
Knallgas ganz luftfrei und im Absorptionsgleichgewicht mit demselben ist.

Aus 5 Proz. Natronlauge entwickelt sich nach Misteli ozonfreies Knallgas.

Elektrizitätsquellen.

Am bequemsten ist es, wenn man im Gaszimmer Akkumulatorenstrom zur Verfügung hat. Gute Dienste leistet auch die von Bunsen angegebene Tauchbatterie (Fig. 77). Bei derselben stehen Zink und Kohleplatten einander gegenüber, die in eine Erregerflüssigkeit eingetaucht werden, welche man nach Bunsen folgendermaßen bereitet[1]).

Fig. 77.



Um 10 Liter dieser Erregerflüssigkeit zu bereiten, verfährt man auf folgende Weise:

0,765 kg käufliches pulverisiertes Kaliumbichromat, das an 3 Proz. Verunreinigungen zu enthalten pflegt, werden in 0,832 Liter Schwefelsäure von 1,836 spez. Gew., die sich in einem Steinzeuggefäß befinden, allmählich unter Umrühren eingetragen, und wenn der Satz in Chromsäure und schwefelsaures Kali umgesetzt ist, 9,200 Liter Wasser unter fortwährendem Umrühren als fingerdicker Strahl hinzugegossen; der bereits sehr heiße Kristallbrei erhitzt sich dabei noch mehr und löst sich nach und nach vollständig auf.

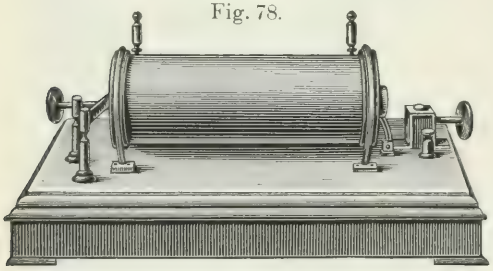
[1]) Pogg. Ann. 1875.

Wird die Kette durch einen Schließungsbogen von geringem Leitungswiderstand geschlossen, so sieht man in der roten Flüssigkeitssäule einen dunkler gefärbten Flüssigkeitsfaden, welcher von der sich lösenden Zinkplatte ausgeht, zu Boden sinken und sich in Gestalt einer ziemlich begrenzten Schicht im unteren Teile der Glaszelle ansammeln. Die ursprüngliche Flüssigkeit hat das spez. Gew. 1,140, die mit Zinkvitriol beladene dagegen 1,272. Die elektrolytisch verbrauchte Flüssigkeit sinkt daher stetig zu Boden und wird fortwährend durch seitlich zuströmende, noch nicht elektrolytisch veränderte ersetzt, wodurch sich eine Zirkulation herstellt, welche von wesentlichem Einfluß auf die Konstanz des Stromes ist.

Der Induktionsapparat.

Funken für die Explosion erhält man am besten mit einem Ruhmkorffschen Funkeninduktor. Es ist unzweckmäßig, die Induktionsspirale zu klein zu wählen. Eine Länge von etwa 15 cm ist genügend. Ist der Induktionsapparat sehr klein, so kommt es leicht vor, daß die Funken nicht stark genug sind, um schwach explosive Gasgemische zu entzünden.

Fig. 78.



Schließlich sei hervorgehoben, daß, wenn auch dem Verfasser bei Hunderten von Versuchen niemals eine Explosionspipette explodierte, es doch zweckmäßig ist, das Instrument im Moment der Explosion hinter eine Glasscheibe zu stellen, um den Experimentator zu sichern.

Die Verbrennung mit elektrisch glühender Platinspirale.

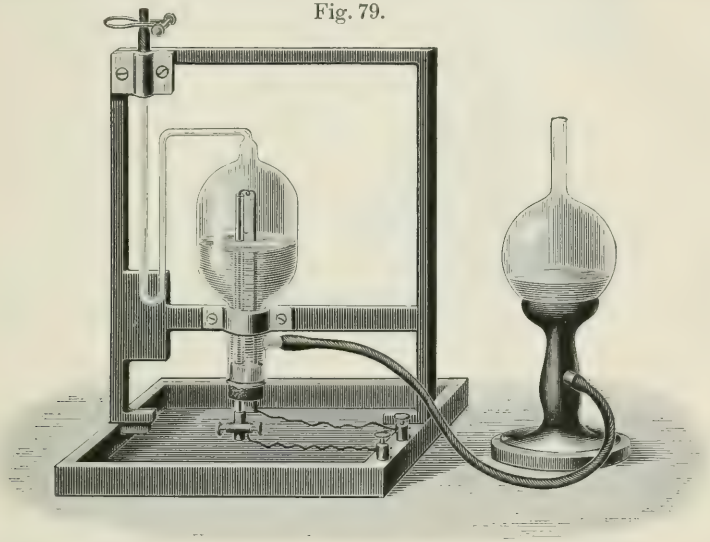
Coquillion hat zuerst zum Zweck der Untersuchung von schlagenden Wettern vorgeschlagen, eine glühende Platinspirale zur Verbrennung der Gase zu verwenden. Cl. Winkler hat dazu die von dem Verfasser angegebene Gaspipette für feste und flüssige Absorptionsmittel verwendet. Unter Beibehaltung der Winklerschen Anordnung, soweit sie die Verbrennungseinrichtung anbetrifft,

hat neuerdings L. M. Dennis den Apparat weiter verändert, indem er ihn zum Gebrauch für Quecksilber einrichtete, entsprechend den im vorhergehenden beschriebenen Quecksilberpipetten.

Fig. 79 zeigt die Einrichtung.

In den Hals der Pipette ist mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens die Verbrennungseinrichtung eingesetzt. Dieselbe besteht aus zwei starken Eisendrähten, zwischen denen eine Platinspirale *d* befestigt ist. Über den einen Draht ist eine Glasröhre geschoben. Die Eisendrähte sind in Verbindung

Fig. 79.



mit Polklemmen, um sie an eine Elektrizitätsquelle anschließen zu können.

Nach Winkler wird die Spirale hergestellt, indem man Platindraht von 0,35 mm Stärke in etwa sechs Windungen über eine Stahlnadel von 1,3 mm Stärke wickelt. Die Spirale soll 2 bis 2,5 cm von der oberen Wölbung entfernt sein.

Während Winkler das zu verbrennende Gas mit Luft mischt und dann aus einer Bürette langsam in den Verbrennungsapparat an die glühende Platinspirale treten läßt, verfährt Dennis in der Weise, daß er zunächst die Gesamtmenge des zu verbrennenden Gases in die Pipette bringt, hierauf ein Sauerstoffvolumen, welches mehr als hinreichend für die Verbrennung ist, in die Bürette

hineinsaugt und sein Volumen notiert. Alsdann wird die Bürette in der gewöhnlichen Weise durch eine gebogene Kapillarröhre mit der Pipette verbunden, die Platinspirale zum Rotglühen gebracht und dann, während die Spirale glüht, der Sauerstoff langsam in die Verbrennungspipette übergeführt. Man erreicht so den Vorteil, daß im Anfang, wo die Verbrennung zu heftig werden könnte, immer ein Überschuß von brennbarem Gas da ist, so daß einerseits niemals Explosion eintritt, andererseits auch kein Stickstoff verbrennen kann, da die Verbrennung im Anfang bei Mangel an Sauerstoff stattfindet und gegen Ende, wo die Verbrennung vollständig wird, so hohe Temperaturen, wie sie zur Verbrennung von Stickstoff nötig sind, überhaupt nicht mehr erreicht werden.

Fig. 80.

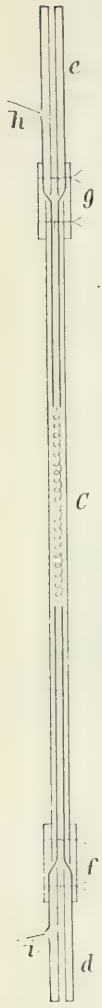
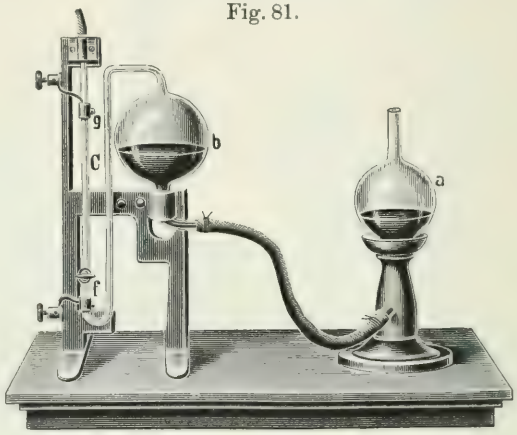


Fig. 81.



Vielfache Versuche mit der Winkler-Dennisschen Verbrennungspipette lehrten, daß es große Schwierigkeiten hat, Gemische von Stickstoff und Methan vollständig zu verbrennen, weil leicht ein Teil des Methans sich der Verbrennung entzieht. Verwendet man eine mit Quecksilber gefüllte Verbrennungspipette und glüht man, um vollständige Verbrennung zu bekommen, das Gemisch von Sauerstoff, Stickstoff und Methan lange Zeit, so wird das Quecksilber durch Bildung von Quecksilberoxydul an der Oberfläche schmierig; man erhält natürlich so etwas zu hohe Kontrak-

tionen durch die Verbrennung. Diesen Fehler kann man umgehen, wenn man die elektrisch zu glühende Platinspirale in ein durchsichtiges Quarzglasröhrchen verlegt. Fig. 80 und 81 zeigen die Anordnung. *C* ist ein Quarzglasrohr von etwa 13,5 cm Länge und 3 bis 4 mm lichter Weite. In dieses Rohr sind zwei Kapillarröhren aus gewöhnlichem Glas *d* und *e* eingeschoben, welche in zwei enge Röhren *f* und *g* auslaufen, durch welche ein Platindraht geschoben ist, der in der Mitte eine aus einem 0,2 mm starken und 18 cm langen Platindraht gewickelte Spirale trägt. Quarzrohr und die Kapillarröhren *d* und *e* sind durch mit Ligaturen versehene Gummistücke *f* und *g* miteinander verbunden. Der Platindraht ist bei *h* und *i* in die Kapillaren eingeschmolzen. Die geraden Teile des Platindrahtes sind etwa 0,3 bis 0,4 mm stark. Man schmilzt den Platindraht mit einer kleinen Stichflamme erst ein, wenn die Röhren zusammengesteckt sind, was leicht gelingt, wenn man die Enden des Platindrahtes an jeder Seite etwa 10 cm länger nimmt, als sie später nötig sind, oder an die Enden lange feine Eisendrähte zum Zweck des Einschiebens verlötet.

Der Platindraht ist mit zwei Polklammern versehen, die gestatten, denselben mit einer Stromquelle zu verbinden.

Die Verbrennung mit der Platinkapillare.

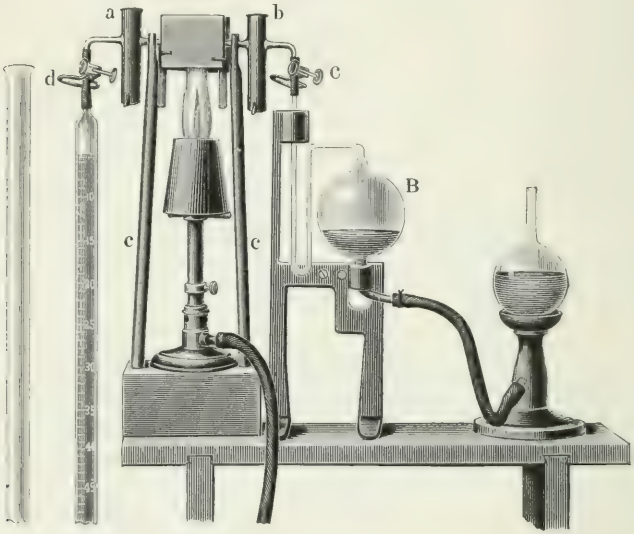
Während die beiden im vorhergehenden beschriebenen Methoden die Anwendung eines mehr oder weniger starken elektrischen Stromes notwendig machen, kann die Verbrennung mit der Platinkapillare mittels irgend einer beliebigen Flamme ausgeführt werden, vorausgesetzt, daß dieselbe nur so viel Wärme entwickelt, als nötig ist, um die Kapillare zum starken Glühen zu bringen. Obgleich schon Orsat den Gedanken ausgesprochen hat, daß es vermittelst eines erhitzten kapillaren Platinrohres möglich sein müsse, schlagende Wetter zu verbrennen, rührt doch die Durchführung der Sache von H. Drehschmidt her. Das von H. Drehschmidt angewendete Kapillarrohr besteht aus einem 200 mm langen, 2 mm dicken, im Inneren 0,7 mm weiten Platinrohr, an welches Schlauchstücke von Messing angelötet sind. Der Hohlraum der Kapillare wird, um Explosionen zu verhüten, seiner ganzen Länge nach durch Einschieben von drei bis vier dünnen Platindrähten ausgefüllt.

Cl. Winkler hat die Verbrennungskapillare wesentlich verbessert, indem er sie an den Enden mit kleinen Wasserkühlern

versehen hat; dadurch wird es möglich, mit einem nur 100 mm langen Platinrohr auszukommen.

Fig. 82 zeigt die Einrichtung, die der Verfasser in seinem Laboratorium anwendet. Eine 100 mm lange Platinröhre, die nach den Angaben von Drehschmidt und Winkler hergestellt ist, befindet sich zwischen den beiden Kühlröhren *a* und *b*. Die Kühlröhren sind unten geschlossene, etwa 15 mm weite und etwa 80 mm lange, oben offene Messingröhren. Das Platinrohr ist in $3^1{}_2$ mm weite, knieförmig gebogene Kupferrohre eingelötet. Die

Fig. 82.



so entstandene Metallkapillare ist so in die Kühlrohre eingesetzt, daß die Lötstelle zwischen dem Platin und den Kupferröhren innerhalb der Kühler liegt. Der ganze Apparat wird durch zwei starke Eisendrähte getragen, die oben gabelförmig gespalten sind. Um die Hitze der Flamme möglichst von den Kühlröhren abzuhalten, ist über das Platinrohr ein aus Asbestpappe zusammengebogenes Kästchen gehängt, welches oben eine Öffnung zum Durchgang der Flammengase hat. Eine Fortpflanzung der Verbrennung in die das brennbare Gemisch enthaltende Bürette oder Pipette wird durch zwei in die knieförmigen Kupferröhren gesteckte Platindrähte unmöglich gemacht. Wählt man hierzu nur kurze

Platindrahtstücke, welche die Kupferröhren beinahe vollständig ausfüllen, so kann man selbst sehr stark explosible Gasmischungen verbrennen, ohne daß die Verbrennung sich explosionsartig weiter fortpflanzt. Die Messingröhren werden bei Ausführung der Versuche mit Wasser gefüllt. Wenn auch eine Ausfüllung der Platinröhre mit Platindrähten wegen der Explosionsgefahr nicht nötig ist, da die Kühlung bei der beschriebenen Einrichtung eine so starke ist, daß alle Gasgemische unter ihre Entzündungstemperatur kommen, so ist es trotzdem zweckmäßig, auch das Platinrohr mit Platindrähten auszufüllen, weil dadurch dessen Rauminhalt möglichst beschränkt wird.

Um ein Gas zu verbrennen, führt man es zweckmäßig zunächst in die Quecksilberpipette *B*, welche hierauf mit einem Quetschhahn abgeschlossen wird. Alsdann mißt man in der Bürette eine so große Quantität Luft oder Sauerstoff ab, als nötig ist, um die brennbaren Bestandteile des zu untersuchenden Gases mit Sicherheit zu verbrennen. Schließlich bringt man die Verbrennungskapillare zwischen Bürette und Pipette und erhitzt dieselbe mittels einer Flamme zum lebhaften Glühen. Treibt man dann durch passendes Heben und Senken der Niveaugefäße die Gase durch die Kapillare, so kommen dieselben zur vollständigen Verbrennung.

Die Platinkapillare hat den Vorteil, daß auch in ihr nur geringe Verbrennung von Stickstoff eintritt, da die Gase durch die glühende Platinkapillare immer so weit abgekühlt werden, daß die Temperatur, bei welcher Stickstoff lebhaft verbrennt, nicht erreicht wird.

Bei der Untersuchung von Gasen, die in Steinsalzbergwerken auftreten, handelt es sich um Mischungen von Methan, Wasserstoff und Stickstoff mit kleinen Mengen von Äthan. Während die Methanbestimmung, wenn gleichzeitig größere Mengen von Wasserstoff da sind, mit gleicher Leichtigkeit in einer Explosionspipette oder einer Drehschmidtschen Platinkapillare oder in der Winkler-Dennisschen Verbrennungspipette vorgenommen werden kann, zeigte sich bei der Analyse einer großen Zahl von methanhaltigen Gasen, wie sie in der Natur vorkommen, daß es sehr schwer war, übereinstimmende Resultate bei der Analyse zu erhalten.

Eine eingehende Untersuchung lehrte, daß dies seinen Grund in einer unvollständigen Verbrennung des Methans oder in einer teilweisen Verbrennung des Stickstoffs hatte.

In der Explosionspipette erhält man brauchbare Resultate, wenn man dafür sorgt, daß die Verbrennung von mäßiger Stärke ist.

Bei der Drehschmidtschen Platinkapillare wird die Temperatur, wo das Methan vollständig verbrennt, auch bei Überschuß an Sauerstoff nicht erreicht, wenn man die Kapillare nur mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzt. Vollständige Verbrennung tritt jedoch ein, wenn man ein kleines Gebläse zur Anwendung bringt. Es zeigte sich, daß man die Drehschmidtsche Platinkapillare ganz zweckmäßig durch eine Quarzkapillare ersetzen kann, in die man einen Platindraht so eingeschoben hat, daß er die Kapillare beinahe vollständig erfüllt. Die Kapillare muß aus durchsichtigem, vollständig verschmolzenem Quarz sein, da der milchige Quarz nicht völlig gasdicht ist. Diese Einrichtung hat den Vorteil, daß explosive Gemische von Sauerstoff mit brennbaren Gasen ohne jede Vorsicht auf sehr hohe Temperatur gebracht werden können, ohne daß die Verbrennung in das brennbare Gasgemisch sich fortpflanzt und dieses zur Explosion bringt. Es ist notwendig, die Gasgemische langsam durch die glühende Kapillare strömen zu lassen.

Fig. 83.

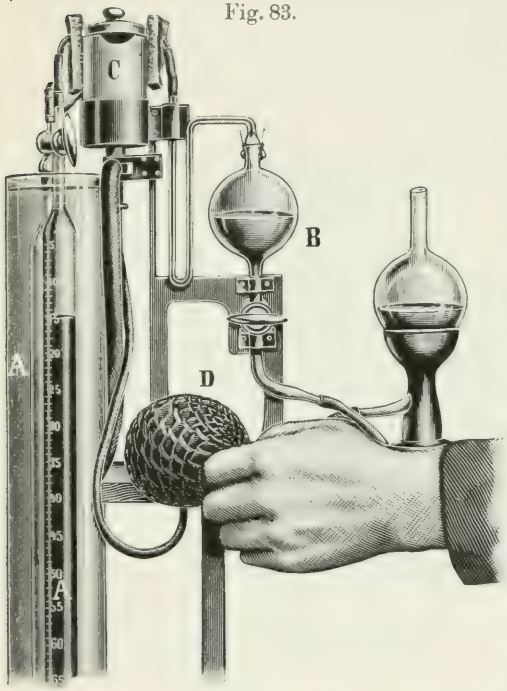


Fig. 83 zeigt die gesamte Einrichtung. Zwischen die Bürette *A* und die Quecksilberpipette *B* ist die Quarzkapillare eingeschaltet; sie liegt in einem kleinen Ofen *C*, in welchem sich ein kleines Gasgebläse befindet, welches mit einem Handblasebalg *D* angeblasen wird. Natürlich kann man auch eine Platinkapillare mit einem Gebläse erhitzen.

An Stelle einer zweimal umgebogenen Kapillare kann man auch eine gerade, etwa 15 cm lange Quarzkapillare nehmen, an die man mittels Gummistücke zwei Kniee von Kapillarrohr ansetzt.

Die Verbrennung im Quarzrohr mit Kupferoxyd.

E. v. Knorre hat vorgeschlagen, die Verbrennung in Quarzröhren vorzunehmen, in welchen sich 3 g hirsekorngroße Stücke von Kupferoxyd befinden. Die Röhren werden zwischen eine mit Quecksilber gefüllte Bürette und eine ebenso mit Quecksilber gefüllte Pipette eingeschaltet und mittels eines Brenners auf helle Rotglut erhitzt. Vor dem Versuch verdrängt man die Luft im Quarzrohr durch Stickstoff, den man in einer Phosphorpipette erzeugt.

Die Verwendung des Kupferoxyds hat den großen Vorzug, daß man keinen gasförmigen Sauerstoff zur Verbrennung braucht und die Verbrennung von Stickstoff mit Sicherheit vermeiden kann. Die Explosionspipette hat den Nachteil, daß man nur geringe Quantitäten von Gas verbrennen kann, da man die Gasgemische bedeutend verdünnen muß, um nicht Stickstoff zu verbrennen.

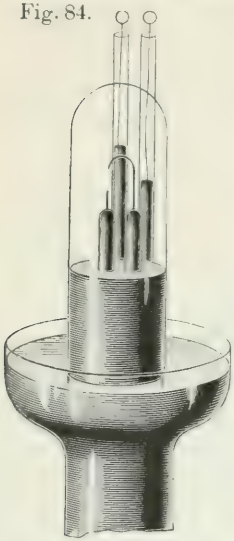
Die Verbrennung in der Quarzglaskapillare mit eingestecktem Platindraht, die durch ein Gebläse erhitzt wird, oder in der Quarzröhre, in der sich ein Platindraht befindet, der elektrisch erhitzt wird, hat den Vorzug, daß man leicht bis zu 80 ccm Gas zur Verbrennung bringen kann, ohne meßbare Mengen Stickstoff zu verbrennen, vorausgesetzt, daß man die Gase langsam durchströmen läßt, indem dann die gebildeten Verbrennungsprodukte verdünnend wirken.

Funkenapparat von Lord Rayleigh.

Fig. 84 zeigt die Anordnung, die von Rayleigh zur Verbrennung des Stickstoffs angewendet worden ist. Zu diesem Zweck wird der mit Sauerstoff gemengte Stickstoff in ein weites Probierröhrchen über Quecksilber gebracht, welches sich in einem oben erweiterten Standzylinder befindet. In dieses Rohr werden zwei U-förmig gebogene Röhren eingeführt, in die zwei starke Platindrähte eingeschmolzen sind; diese Röhren sind ganz mit Queck-

silber gefüllt, in ihrem offenen Schenkel stecken zwei Platindrähte, die mit einem Induktionsapparat verbunden sind.

Fig. 84.



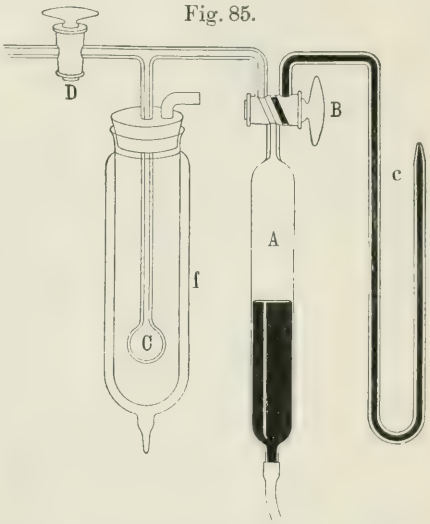
Der eine Platindraht ist in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise umgebogen. Man verbindet die Kathode mit dem umgebogenen Draht. Hat man Wechselstrom zur Verfügung, so schaltet man den Unterbrecher des Induktionsapparates aus. Es ist zweckmäßig, einen Induktionsapparat anzuwenden, der einen etwa 15 cm langen Funken gibt, und mit etwa 5 Amp. Stromstärke zu arbeiten. Man verwende auf einmal etwa 40 ccm Gas in einer etwa 80 ccm fassenden Röhre und bringe zur Absorption des gebildeten NO_2 etwas Kalilauge in die Röhre.

Dr. Jambor hat vorgeschlagen, auf die Platindrähte verschiebbare konisch gedrehte, galvanisch vergoldete Kupferelektroden aufzusetzen, die den Vorteil haben sollen, bei stundenlangem Funken nicht so leicht zu schmelzen.

Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung.

Seitdem in allen Laboratorien flüssige Kohlensäure und auch an vielen Orten flüssige Luft zu haben ist, ist es möglich, eine ganze Anzahl von Trennungen von Gasgemischen durch Abkühlung auszuführen. Ramsay und Travers[1]) haben bei der Darstellung der Gase der Heliumgruppe diese Trennungsmethoden durchgearbeitet, sie bedienten sich dazu einer Töplerschen Luftpumpe, wie sie S. 154 angegeben ist, und des in Fig. 85 dargestellten Apparates.

Fig. 85.



Nachdem die Gase von allen absorbier- oder verbrennbaren Gasen befreit worden sind, werden sie durch Senken eines mit *A* verbundenen Niveaugefäßes durch die Kapillaren *C* nach *A* gesaugt. Der ganze Apparat ist vorher mit einer Luftpumpe luftleer gemacht worden. Hierauf wird bei geschlossenem Hahn *D A* mit *C* verbunden und durch Einbringen eines passenden Kühlmittels in das Weinholdsche Vakuumgefäß *f* werden die Gase in *c* verdichtet. Die unverdichteten Gase werden dann mit der Töplerpumpe abgesaugt und so wird durch fraktionierte Destillation die Trennung erreicht. Da eine Luftpumpe nur mit trockenen Gasen hohe Verdünnungen zu erreichen gestattet, so ist es notwendig, die Gase über Quecksilber zu handieren.

Fig. 86 zeigt einen Apparat, den der Verfasser zum Zweck der Anreicherung und Trennung von Gasgemischen durch Ab-

[1]) M. W. Travers, The experimental Study of Gases. London, Macmillan; deutsche Ausgabe, Braunschweig 1905.

kühlung konstruiert hat, der von F. Heymann bei seinen Untersuchungen des Stickoxydulgehaltes der Schwefelsäurekammern benutzt worden ist. — Der Apparat besteht aus der Gasbürette *C*, die dadurch, daß man deren oberen Hohlraum in einer starken eisernen Fassung mit Gips fest eingegossen hat, befähigt worden ist, einen Druck von mehreren Atmosphären leicht zu ertragen. *E* ist ein Niveaugefäß mit einem mehrere Meter langen Patentgummischlauch. *f* ist eine etwa 10 ccm fassende weitere Glasröhre, die mit einem etwa $^1/_2$ mm weiten Rohr mit der Gasbürette und durch ein Kapillarrohr mit einem zweiten kleinen Niveaugefäß verbunden ist. Der Hahn *G* ist an einem starken eisernen Träger, der in der Zeichnung weggelassen worden ist, befestigt. Das Rohr *f* kann durch Eintauchen in ein Weinholdsches Vakuumgefäß mittels flüssiger Luft oder mit fester Kohlensäure und Äther, Eis und Steinsalz oder auch nur Eis und Wasser beliebig abgekühlt werden. Benutzt man Eis und Steinsalz, so handiert man diese zweckmäßig in hölzernen Isolierkästen von passender Form mit der aus der Zeichnung ersichtlichen Einrichtung, Fig. 87. *a* sind Holzkästen, *b* Einsätze aus dünnem Zinkblech, *c* Isoliermaterial. Am besten isolieren Eiderdaunen, auf die der Reihe nach Schafwolle, Baumwolle, Seide und Holzwolle folgen.

Fig. 86.

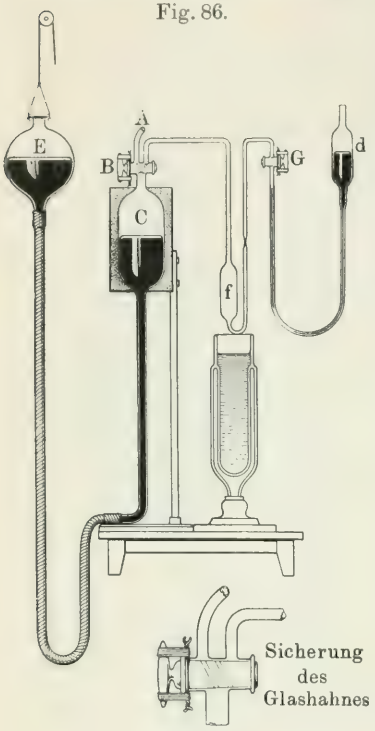
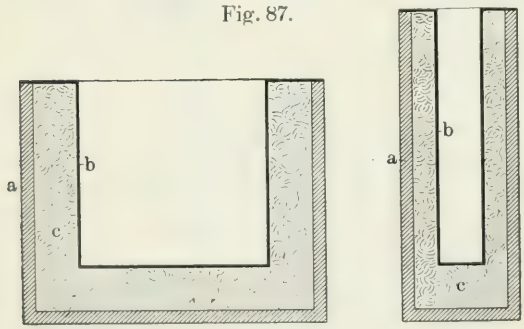


Fig. 87.



Der Dreiweghahn *B* wird gegen Druck von mehreren Atmosphären widerstandsfähig gemacht, indem man um den Hahnkörper unter der Wulst starke Eisendrähte so umlegt, daß ihre Enden an beiden Seiten hervorstehen, wo sie mit einer Zange vorsichtig zusammengedreht werden. Über diese Enden werden kurze Gummibänder, die man von einem gewöhnlichen Gummischlauch abschneidet, in der aus der Figur ersichtlichen Weise übergespannt. Die Drähte müssen sich um den Hahnkörper leicht drehen lassen, damit das Hahnküken in jeder Stellung gleichmäßig in den Hahnkörper gedrückt wird.

Will man in dem Apparat ein Gas abscheiden, so bringt man das fragliche Gas in die Bürette *C*, während *f* mittels des kleinen Niveaugefäßes völlig mit Quecksilber gefüllt ist, und mißt dessen Volumen. Dann stellt man den Hahn *B* so, daß *C* mit *f* in Verbindung ist und läßt dann durch Öffnen des Hahnes *G*, der ebenfalls gegen Druck in der oben beschriebenen Weise gesichert ist, das Gas nach *f* treten, bis alles Quecksilber der Kapillare bis beinahe an die obere Umbiegung verdrängt ist. Hierauf wird Hahn *G* geschlossen und das Verdichtungsrohr *f* in das untergeschobene Weinholdsche Rohr gebracht. Durch Heben der Niveaukugel *E* kann man dann unter Anwendung eines passenden Kühlmittels die ganze Gasmasse in das Kühlgefäß *f* drücken, bis das Quecksilber etwas über dem Hahn *B* steht. Man läßt das Gas dann einige Zeit unter Druck in dem Kühlgefäß stehen, damit etwa gebildete Nebel sich abscheiden können, und führt hierauf durch Senken der Niveaukugel den nicht verdichteten Teil des Gases in die Bürette zurück. Nimmt man dann das Weinholdsche Rohr weg, so kann man, indem man das Gefäß in eine Flüssigkeit von passender Temperatur bringt, die Gase durch fraktionierte Destillation trennen; es bleibt dann in *f* ein sehr stark angereichertes Gasgemisch zurück, was man für sich untersuchen kann. Will man mit dem Apparat eine vollständige Trennung erreichen, so kann man die Bürette als Luftpumpe benutzen und das nicht kondensierte Gas in die Bürette überführen, während man das Gefäß *f* auf einer Temperatur hält, bei der das kondensierte Gas nur eine Tension von etwa 1 mm hat.

E. Erdmann[1]) hat gezeigt, daß man Gemische von Äthylen und Wasserstoff, Äthylen und Luft, Kohlensäure und Sauerstoff,

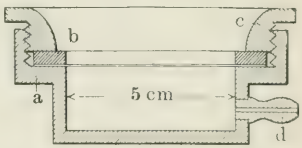
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1910, S. 1702.

Stickoxydul und Sauerstoff dadurch trennen kann, daß man dieselben in einem von H. Stolzenberg konstruierten Apparat zwischen zwei Gasbüretten verdichtet. Die Gase müssen vorher mit Phosphorsäureanhydrit getrocknet sein und werden über Quecksilber gemessen. Die mitgeteilten Analysen stimmen sehr gut. In den angegebenen Fällen hätte man auch Absorptionsmittel anwenden können, die den Vorzug haben, die Temperatur der Gase nicht zu ändern.

Bestimmung des in Gasen enthaltenen Staubes.

In der atmosphärischen Luft sind stets mehr oder weniger große Quantitäten von staubförmigen festen Körpern enthalten, unter denen besonders der Ruß von Bedeutung ist; in vielen Industrien, Zement, Reinigen von Getreide usw., wird massenhafter Staub entwickelt. In Hochofengichtgasen ist es wichtig, deren Staubgehalt zu kennen, da er möglichst vollständig herausgebracht werden muß, wenn die Gase zum Betrieb von Maschinen benutzt werden sollen. Bei manchen chemischen Prozessen ist es bedeutungsvoll, staubförmige Körper möglichst vollständig zu entfernen; so muß z. B. bei der Darstellung des Schwefelsäureanhydrits die in den Gasen schwebende staubförmige arsenige Säure möglichst vollständig beseitigt werden.

Fig. 88.



Ein Gas enthält keinen Staub mehr, wenn ein durch eine sehr lange Schicht desselben gehender Lichtstrahl [1]) keinerlei Nebel zeigt. Man sagt dann: Es ist optisch rein. — Zur Bestimmung des Staubes in der atmosphärischen Luft ist von Moeller zuerst die Filtration durch Filtrierpapier angewendet worden. Rubner und Renk [2]) haben diese Methode zur Bestimmung des Rußes durchgebildet. Renk verwendet eine aus Messing hergestellte Dose, Fig. 88, in die ein Papierfilter von 9 cm Durchmesser vermittelst der Schraube *c* und des Messingringes *b* so eingespannt wird, daß eine freie Filterfläche von 5 cm Durchmesser bleibt. Zur besseren Abdichtung wird zwischen Metallring und Filter ein zweiter Filterring eingelegt, welcher einen konzentrischen Ausschnitt von genau 9 cm hat. Zum Schutz des Filters wird einige Zentimeter über der Dose ein Trichter von etwa 25 cm Durchmesser umgekehrt eingespannt. Saugt man nun gemessene Quantitäten von Luft durch das Schlauchstück *d* an, so

[1]) Tyndall, The medical Times and Gazette **1**, 1870.

[2]) Arbeiten aus den Kgl. hygienischen Instituten zu Dresden. Verlag von v. Zahn u. Jaensch, 1907.

kann man aus der Schwärzung des Filters auf die Quantitäten von Ruß schließen, die in der Atmosphäre vorhanden sind. Zum Ansaugen kann man sich einer Wasserluftpumpe und Gasuhr bedienen, man kann aber auch eine Handpumpe benutzen, die den Instrumenten ähnlich ist, die man als Radfahrerpumpen benutzt. Die Pumpe soll etwa 5 Liter pro Hub fördern und muß mit zwei Ventilen versehen sein. Die Versuche lehrten, daß es bei dieser Methode nicht darauf ankommt, ob man 10 Liter Luft mehr oder weniger ansaugt. Der Druckausgleich durch das Filter erfolgt in wenigen Sekunden.

Reinste Luft zeigt beim Durchleiten von 500 Liter Luft keinerlei Färbungen. Luft aus kleinen Orten mit sehr reiner Luft zeigt unter denselben Umständen eine sehr geringe Graufärbung, die in Orten mit starkem Rußgehalt in eine tiefschwarze Farbe übergeht. Nimmt man größere Quantitäten von Luft, so verwischen sich die bemerkbaren Unterschiede.

Nach Rubner enthält die Berliner Luft 0,13 mg Ruß pro Kubikmeter. Es ist natürlich ganz ausgeschlossen, derartige geringe Mengen durch Wägung zur Vergleichung bringen zu wollen.

Großstadtluft enthält nach Rubner im Durchschnitt 1 bis 2 Tausendstel Verbrennungsgase.

Den Staubgehalt kann man mittels des Aitkensschen Staubzählers [1]) ermitteln, der darauf beruht, daß beim plötzlichen Ausdehnen und die dadurch hervorgerufene Abkühlung eines mit Wasserdampf gesättigten Luftvolumens sich durch Kondensation um jedes in der Luft schwebende Staubteilchen ein Wasserbläschen bildet, deren Zahl man mittels eines Mikroskopes feststellen kann.

Nach Nägeli [2]) kann man den in der Luft schwebenden Staub in drei Klassen einteilen:

1. Sichtbare (gröbere) Stäubchen, die man mit bloßem Auge einzeln bei jeder Beleuchtung wahrnehmen kann. Sie fallen in ruhiger Luft bald zu Boden.

2. Sonnenstäubchen, die man nur sieht, wenn sie durch einen grellen Lichtstrahl beleuchtet werden. Sie sinken in ruhiger Luft meist nicht zu Boden (Tyndallstäubchen).

---

[1]) Anleitung zu hygienischen Untersuchungen von Emmerich und Trillich, 3. Aufl., S. 75. Transactions of Royal Society of Edinburgh **35**, S. 1 ff.

[2]) Sitzungsberichte der math.-phys. Klasse der Kgl. Bayer. Akad. der Wissenschaften vom 7. Juni 1879.

3. Unsichtbare Stäubchen, die man auch durch einen Lichtstrahl im verdunkelten Zimmer nicht sieht. Sie bleiben auch in ruhigster Luft schwebend (Aitkensstäubchen). Hierzu gehören z. B. alle Spaltpilze.

Ehrenberg und später Pasteur haben gezeigt, daß man durch Filtration durch Schießbaumwolle alle drei Staubsorten zurückhalten kann. Durch Lösen der Schießbaumwolle in Alkohol und Äther kann man den Staub von dem Filtermaterial trennen.

Nach Walter Friese[1]) gibt es im Handel kein Filtrierpapier, das in der Renkschen Dose (Fig. 88) alle drei Sorten Staub völlig zurückhält. Als ein für diesen Zweck sehr geeignetes Papier erwies sich die Papiersorte 589⁰ (Blauband) von Schleicher und Schüll. Die durch diese Papiersorte gehenden Staubmengen sind jedenfalls völlig unwägbar. Ein zweites Filter zeigt, wie Renk nachgewiesen hat, in stark rußhaltiger Luft höchstens einen kaum zu bemerkenden Anflug von Ruß.

Friese hat die Wägungen des Staubes, der sich auf einem Filter sammelt, in der Weise ausgeführt, daß er das Filter vor der Benutzung von allen locker daranhängenden Fasern befreite und dann in einem Wägeglas bei 105⁰ eine Stunde lang trocknete. Das Wägeglas war vorher mit konzentrierter Schwefelsäure und Chromsäure und durch Waschen auf das sorgfältigste gereinigt und getrocknet, es wurde hierauf nicht mehr mit den Händen berührt. Die Wägungen geschahen nach 24stündigem Stehen im Exsikkator. Die in 1 cbm Luft enthaltenen Staubmengen schwankten im Laboratorium zwischen 0,2 bis 2,6 mg, auf der Straße zwischen 0,1 bis 2,7 mg. W. Hesse[2]) fand in einem Sägewerk 16 mg pro Kubikmeter.

Handelt es sich um die Bestimmung des Staubes in warmen Gasen, die einen großen Wassergehalt haben, so ist es zweckmäßig, das Wasser in einem gewogenen Kondensationsapparat mit einem Teil des Staubes abzuscheiden und dann die Gase durch eine für diesen Zweck besonders hergerichtete Renksche Dose zu führen. Will man die Gesamtmenge des Wassers bestimmen, so muß man die Gase nach dem Passieren der Filtrierdose noch in einem gewogenen Apparat mit Schwefelsäure trocknen.

[1]) Beiträge zur Kenntnis des Staubes in der Stadtluft. Dissertation der Technischen Hochschule zu Dresden, 1909.

[2]) Dingl. polyt. Journ. 1881.

Fig. 89 zeigt die Anordnung. *A* ist ein U-Rohr, welches eine angeblasene Kugel *a* und eine Füllung mit groben Glassplittern im Schenkel *b* hat. Das Rohr steht in einer Tasche in dem Isolationsapparat *D*, die Tasche wird mit Eis oder, wenn man sehr tief kühlen will, mit fester Kohlensäure gefüllt. *B* ist die Filtrierdose, welche für diesen Zweck einen Druckring hat, der eine aufgeschraubte dünne Platte an seiner unteren Seite trägt. Der Ring ist entsprechend dem Glastrichter *d* unter 60° aus-

Fig. 89.

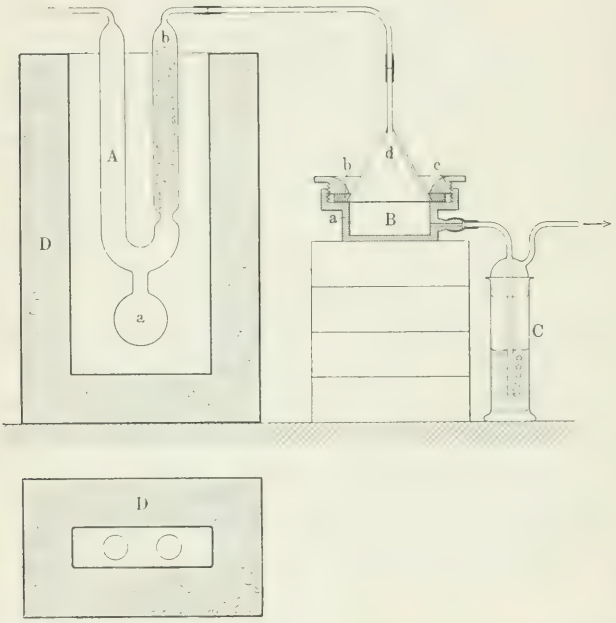


Fig. 90.

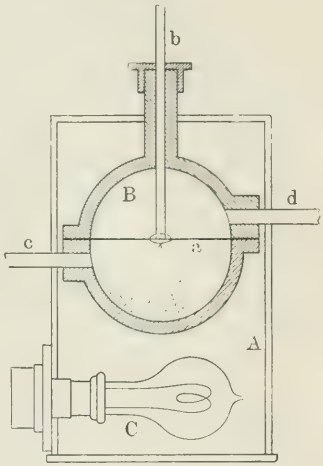
gedreht. Ring und Trichter werden in der Weise miteinander fest verbunden, daß man zuerst den ausgedrehten Teil des Ringes über den Trichter legt, mit Glaserkitt fest eindichtet und hierauf die Platte aufschraubt. Die Platte muß ganz wenig über den Trichterrand nach innen hervorstehen.

C ist eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Drechselsche Waschflasche, an deren Stelle man auch irgend einen anderen wägbaren Waschapparat stellen kann. Man kann den Staub, der sich im Kondensationsapparat *A* abgeschieden hat, ebenfalls zur Wägung bringen, wenn man diesen in einem Luftbad auf 105°

erhitzt und gleichzeitig einen Luftstrom durchleitet. Die erste Wägung ergibt Wasser + Staub, die zweite den Staub allein.

H. Wislicenus hat zur Abscheidung des Staubes eine Einrichtung angewendet, die in Fig. 90 dargestellt ist. *a* ist eine poröse Porzellankerze oder eine durchlöcherte gerillte Porzellanröhre, um die ein Stück Filtrierpapier geschlungen ist, das mittels zweier Gummiringe *b* und *c* festgehalten wird. Diese Röhre ist mittels Gummistopfen in ein weiteres Glasrohr eingesetzt. Ein im Inneren befindlicher Wattepausch gestattet die Wirksamkeit des Filters zu kontrollieren.

Fig. 91.



Auf der Stolberger Hütte[1]) benutzt man zur Aufsammlung des Staubes nasser Giftgase den in Fig. 91 gezeichneten Apparat. *A* ist ein blecherner, mit Asbestpappe gefütterter Heizkasten. *C* ist eine Glühlampe, die so gewählt sein muß, daß die Temperatur im Filter *B* wenige Grade über 100° C ist. *a* ist das eigentliche Filter, bestehend aus einem Filtertuch, das in das starke Messinggehäuse des Filters eingespannt ist. Dieses ist in der Mitte an einem Stab *b* befestigt, wodurch es möglich ist, es von Zeit zu Zeit zu schütteln und so größere Quantitäten von Staub in dem Filtergehäuse anzusammeln. *c* ist ein Rohr zur Zuleitung des Gases, *d* ist das Absaugerohr.

Ein solches Filter wird einen Tag gehen gelassen und dann im ganzen gewogen.

Gichtgase sind gut gereinigt, wenn sie weniger als 5 mg Staub pro Kubikmeter haben. Gute Gasfilter bringen den Gehalt bis auf 2 mg herab. Vor dem Filtrieren hatten Gichtgase, die einer Vorreinigung unterworfen waren, 150 bis 200 mg pro Kubikmeter.

[1]) D. V. Johannsen in Brebrach a. d. Saar. Stahl und Eisen 1912, S. 18.

Vierter Abschnitt.

Spezielles über die Bestimmung der einzelnen Gase.

Da es zur Erlangung sicherer analytischer Resultate von der größten Wichtigkeit ist, den Wirkungswert genau zu kennen, welchen die Reagenzien bei der beschriebenen Handhabung in den Pipetten haben, so habe ich denselben bestimmt, wobei ich von der Ansicht ausgegangen bin, daß es hierbei nicht darauf ankommt, zu wissen, wieviel ein Absorptionsmittel von einem Gase im günstigsten Falle zu absorbieren vermag, sondern nur darauf, wieviel es mit einer gewissen Geschwindigkeit absorbieren kann, so daß trotz der geringen Zeitdauer der Absorptionen in den Pipetten die Vollständigkeit derselben garantiert erscheint.

Zu diesem Zwecke wurde eine Pipette mit sehr enger Kapillare (siehe Fig. 47) mit Quecksilber und 1 ccm Reagens gefüllt. Die Pipette, in welcher sich so das vollständig vor der Luft geschützte und sehr scharf zwischen Quecksilber abgemessene Reagens abgesperrt befand, wurde dann mittels Gummistück und Kapillarrohr mit einer mit dem fraglichen Gase erfüllten einfachen Gasbürette verbunden. Hierauf wurde das Gas in die Pipette eingesaugt und so lange geschüttelt, als noch schnelle Absorption erfolgte, so daß im Laufe einer Minute mindestens mehrere Kubikzentimeter verschwanden. Da natürlich auch die so experimentell ermittelten Zahlen die bei der Analyse verwendbaren Wirkungswerte der Reagenzien noch viel zu hoch angeben würden, so sind dieselben unter der Annahme, daß man nur den vierten Teil des Reagens benutzen dürfe, um die unbedingte Garantie für die Wirksamkeit zu haben, noch durch 4 dividiert.

Es kann demnach tatsächlich 1 ccm etwa $33^1/_3$ proz. Ätzkalilösung nicht, wie später angegeben, 40, sondern 160 ccm Kohlensäure absorbieren. Die so erhaltenen Zahlen sind als „zulässiger Absorptionswert“ bezeichnet und beziehen sich auf 1 ccm Reagens.

Macht man sich über den Gebrauch der Pipetten fortlaufend genaue Notizen, so kennt man natürlich zu jeder Zeit den jeweiligen Wirkungswert der Reagensmassen, die sich in den Pipetten befinden, und ist so in der Lage, ohne die Exaktheit der Analysen in Frage zu bringen, die Reagenzien möglichst auszunutzen.

Sauerstoff.

Vol.-Gew. 16, spez. Gew. 1,105 35[1]), Litergewicht 1,4292. Kritische Temperatur — 118, kritischer Druck 50 Atm. Schmelzpunkt — 227°. Siedepunkt unter 1 Atm. Druck — 181,4, spezifisches Gewicht des flüssigen Sauerstoffs $s = 1{,}1055$. In Wasser ist der Sauerstoff wenig löslich. Ein Liter absorbiert nach L. W. Winkler[2]), Otto Pettersson und K. Sondén[3]) bei 760 mm Druck aus atmosphärischer Luft:

bei	0° C	10,01 ccm
„	6° „	8,3 „
„	9,18° „	7,9 „
„	14,1° „	7,05 „
„	16,87° „	6,84 „
„	23,64° „	5,99 „
„	24,24° „	5,916 „

Nach Bunsen aus reinem Sauerstoff:

bei 20° C . . . . . 28,38 ccm,

dagegen nimmt ein Volumen Weingeist nach Carius bei allen Temperaturen zwischen 0 und 24° 0,283 67 Vol. auf.

Geschmolzene Metalle absorbieren Sauerstoff lebhaft. So nimmt nach Levol[4]) Silber in flüssigem Zustande ungefähr sein zehnfaches Volumen Sauerstoff auf und entwickelt ihn beim Zusatze von Gold unter Aufschäumen, ebenso gibt es ihn beim bloßen Erstarren wieder ab: das Spratzen des Silbers. Läßt man das bei Sauerstoffzutritt geschmolzene Silber in Wasser tropfen, so entwickelt jeder Tropfen große Blasen Sauerstoffgas. Kobalt und Nickel verhalten sich ähnlich.

Der Sauerstoff wird entweder durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff oder Kupfer, oder durch Absorptionsmittel bestimmt.

[1]) Die meisten Zahlen sind den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt entnommen. Die Litergewichte sind auf Berlin bezogen.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 2843.

[3]) Ebend. 1889, S. 1443.

[4]) Cl. Winkler, Anleitung zur Untersuchung der Industriegase, S. 83.

Die Verbrennung kann man in den S. 103 bis 118 beschriebenen Apparaten vornehmen.

Bei der Verbrennung mit Wasserstoff besteht $^2/_3$ des verbrannten Gasvolumens aus Wasserstoff, $^1/_3$ aus Sauerstoff. Die gesuchte Sauerstoffmenge ergibt sich daher, indem man die bei der Verbrennung eintretende Volumenverminderung durch 3 dividiert.

Das zur Verbrennung erforderliche Wasserstoffgas wird in den S. 106 und 107 beschriebenen Apparaten entwickelt. Bunsen[1]) verwendet zur Erreichung höchster Genauigkeit Wasserstoff, der durch Elektrolyse des Wassers unter Anwendung eines in Quecksilber schwimmenden, aus Zink bestehenden positiven Poles dargestellt wird.

Will man in der Explosionspipette verbrennen, so wird reiner Sauerstoff nach dem Vorgange Bunsens mit dem drei bis zehnfachen Volumen Wasserstoff verbrannt. Bei Zusatz noch größerer Mengen wird die Entzündlichkeit aufgehoben, oder, was noch mehr zu befürchten ist, teilweise verhindert. Ist das Gas sauerstoffarm, so mischt man es mit der doppelten Menge Wasserstoff und läßt, wenn das Gemenge dadurch noch nicht entzündlich geworden sein sollte, so lange elektrolytisches Knallgas hinzutreten, bis die vollständige Verbrennlichkeit wieder hergestellt ist. Dabei darf man nie versäumen, die Gase vor der Verbrennung tüchtig in der Explosionspipette zu schütteln.

Um sich zu überzeugen, daß die Verbrennung nicht an der Grenze der Entzündlichkeit stattgehabt hat, muß der Versuch mit einer etwas größeren Menge Knallgas noch einmal wiederholt werden. Stimmen beide Versuche nicht miteinander überein, so ist nur der mit der größeren Menge brennbaren Gases angestellte als richtig zu betrachten. Bei einiger Erfahrung erkennt man indessen schon leicht an der Stärke der Explosion, ob das Verhältnis des entzündlichen zum nicht entzündlichen Gase ein solches war, daß eine vollständige Verbrennung erfolgen mußte.

Morley hat in seiner bewundernswerten Untersuchung über die Zusammensetzung des Wassers Verbrennungen von Wasserstoff und Sauerstoff mit höchster Genauigkeit gemacht.

Sehr scharfe Bestimmungen des Sauerstoffs sind auch durch Verbrennung mit Kupfer möglich. U. G. Kreusler hat den für

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, S. 81.

den Zweck der Sauerstoffbestimmung in der atmosphärischen Luft von Ph. v. Jolly erdachten Apparat in einer Weise verbessert, daß diese Methode von keiner anderen an Schärfe übertroffen wird.

Zur Ausführung dient ein sogenanntes Kupfereudiometer. Es liegt demselben im allgemeinen die Konstruktion des allgemein bekannten Jollyschen Luftthermometers zugrunde.

Die auf ihren Sauerstoffgehalt zu untersuchende Luft wird in eine vorher völlig luftleer gepumpte Kugel gelassen und der Druck an einem sehr genauen Quecksilbermanometer abgelesen. Dann wird der Sauerstoff durch eine Kupferspirale, welche durch einen starken elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird, absorbiert, wobei sich aus dem metallischen Kupfer Kupferoxyd und Kupferoxydul bilden, nach völliger Abkühlung durch Veränderung des Druckes der verbleibende Stickstoff auf das Anfangsvolumen gebracht und der nunmehrige Druck abgelesen[1]). Die Methode ist unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln von höchster Schärfe, aber sehr umständlich und zeitraubend, daher zur Ausführung großer Reihen von Bestimmungen nicht geeignet.

In dem Falle, wo Sauerstoff mit brennbaren Gasen gemengt vorkommt, ist es nötig, denselben durch Absorptionsmittel zu bestimmen.

Die Absorptionsmittel gestatten eine außerordentlich schnelle und unter Anwendung der nötigen Vorsichtsmaßregeln scharfe Bestimmung des Sauerstoffs.

Gute Absorptionsmittel für Sauerstoff sind:

1. Natriumhydrosulfit,
2. eine stark alkalische Lösung von Pyrogallussäure,
3. Chromchlorür,
4. Phosphor,
5. metallisches Kupfer,
6. Eisenoxydulsalz.

1. Natriumhydrosulfit.

H. Franzen[2]) empfiehlt eine Lösung, die man erhält, indem man 50 g $Na_2S_2O_4$ in 250 ccm Wasser löst und 30 g NaOH gelöst

[1]) U. Kreusler, Über den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft. Landwirtschaftliche Jahrbücher 1885, S. 305.

[2]) Berichte 1906, S. 2069.

in 40 ccm Wasser zusetzt. Der Wirkungswert der Lösung, die auch gut absorbieren soll, ist $2^1/_2$. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + H_2O + O = 2\,NaHSO_3.$$

2. Pyrogallussaures Kali.

Die Lösung des pyrogallussauren Kalis wird bereitet, indem man direkt in der Absorptionspipette oder in dem später beschriebenen Apparat 15 g Pyrogallussäure, gelöst in 15 ccm Wasser, mit 135 ccm einer gesättigten Lösung von Ätzkali in Wasser mischt. 500 g Ätzkali in 250 g Wasser gibt eine gesättigte Lösung, wenn das Ätzkali nicht zu viel Wasser enthält.

Es ist besonders hervorzuheben, daß man nicht mit Alkohol gereinigtes Ätzkali verwenden darf, da solche Präparate selbst nach ziemlich starkem Glühen fehlerhafte Resultate bei den Analysen veranlassen.

Die Absorptionen dürfen nicht bei niedrigeren Temperaturen als 15° vorgenommen werden, da wir beobachteten, daß das zur Absorption verwendete pyrogallussaure Kali bei einer Temperatur unter 7° viel weniger wirksam war. Während bei 15° und höheren Temperaturen die letzte Spur von Sauerstoff in einem Zeitraum von 3 Minuten durch Schütteln mit der Lösung des pyrogallussauren Kalis mit Sicherheit entfernt werden konnte, war dies bei niedrigen Temperaturen nach 6 Minuten noch nicht vollständig geschehen; außerdem begann die Flüssigkeit etwas zu schäumen, was bei genauen Bestimmungen sehr hinderlich ist.

Eine in dieser Weise hergestellte Lösung entwickelt bei der Absorption kein Kohlenoxyd, oder doch nur so geringe Spuren, daß der dadurch entstehende Fehler innerhalb der Fehlergrenzen der Ablesungen fällt.

Um zu prüfen, wie groß der Fehler ist, welcher durch Entwickelung von Kohlenoxydgas entstehen könnte, haben mein Assistent, Herr Oettel in Dresden, und die Herren Kreusler und Tacke Luftproben untersucht, die von Kreusler in Bonn gesammelt und in Kugeln eingeschmolzen nach Dresden geschickt wurden.

Diese Zahlen lehren, daß die mit dem Kupfereudiometer ausgeführten Bestimmungen untereinander um zwei- bis dreihundertstel Prozente differieren; das gleiche gilt von den mit dem Wasserstoff-

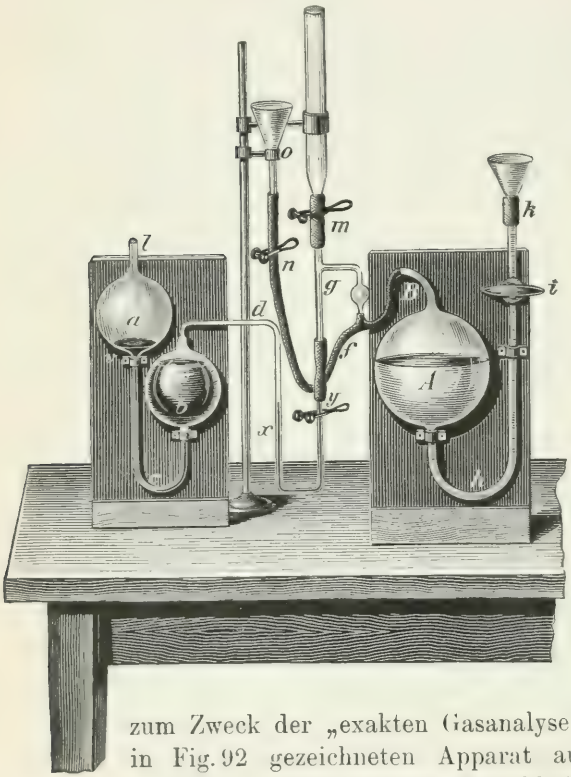
Die Resultate waren folgende:

	Untersucht von Oettel mit pyrogallussaurem Kali	Untersucht von Tacke durch Verbrennen mit Wasserstoff	Untersucht von Kreusler mit Kupfereudiometer
Probe vom 4. Mai 1886:	20,93 Proz. Sauerstoff	20,933 Proz. Sauerstoff	20,904 Proz. Sauerstoff
	20,93 „ „	20,901 „ „	20,931 „ „
			20,913 „ „
Mittel:	20,93 Proz. Sauerstoff + Kohlensäure	20,917 Proz. Sauerstoff	20,916 Proz. Sauerstoff
„ „ 10. Mai 1886:	20,92 Proz. Sauerstoff	20,899 Proz. Sauerstoff	20,933 Proz. Sauerstoff
	20,93 „ „	20,865 „ „	20,919 „ „
			20,923 „ „
Mittel:	20,925 Proz. Sauerstoff + Kohlensäure	20,882 Proz. Sauerstoff	20,925 Proz. Sauerstoff
„ „ 12. Mai 1886:	20,92 Proz. Sauerstoff	20,935 Proz. Sauerstoff	20,928 Proz. Sauerstoff
	20,92 „ „	20,919 „ „	20,914 „ „
			20,935 „ „
Mittel:	20,92 Proz. Sauerstoff + Kohlensäure	20,927 Proz. Sauerstoff	20,926 Proz. Sauerstoff

eudiometer ausgeführten Analysen. Die Pyrogallussäuremethode hat den Vorzug der schnellsten Ausführbarkeit und der größten Übereinstimmung der Bestimmungen untereinander, was sie besonders geeignet für vergleichende Untersuchungen erscheinen läßt.

Man wendet diese Lösung bei der technischen Analyse in der zusammengesetzten Pipette (Fig. 30), bei der exakten Analyse in einer gewöhnlichen Pipette (Fig. 46) an.

Fig. 92.



Man schüttelt das Gas zum Zwecke der Absorption drei Minuten lang damit. Die Absorption geht etwas träge vor sich, es ist darum die Pipette (Fig. 31) nicht anwendbar, vielmehr ein drei Minuten lang dauerndes Schütteln unbedingt notwendig zur Erlangung genauer Resultate.

Der zulässige Absorptionswert der Lösung ist 2 bis $2^1/_4$.

Will man ganze Reihen von Sauerstoffbestimmungen ausführen, so bewahrt man zum Zweck der „exakten Gasanalyse“ das Reagens in dem in Fig. 92 gezeichneten Apparat auf. — Dieser Apparat gestattet, unter völligem Ausschluß der Luft eine große Quantität des Reagens aufzubewahren, zu messen und in die Absorptionspipetten überzufüllen. Fig. 92 zeigt die Einrichtung desselben. Er besteht aus der großen Reservoirkugel *A*, welche in das U-förmig gebogene Rohr *B* übergeht; dieses hat bei *f* einen kleinen Rohrstutzen und endet in das kapillare Dreiwegstück *g* aus. An die Reservoirkugel schließt sich auf der anderen Seite das gebogene Rohr *h* an, welches bei *i* einen

Glashahn besitzt. Bei *k* kann ein kleiner Trichter mittels eines Gummischlauches aufgesteckt werden. An dem Rohrstutzen *f* befindet sich ein dünner Gummischlauch, an dessen anderem Ende ein Trichter eingesteckt ist; die Enden der Dreiwegkapillaren *g* sind mit Gummistücken und Quetschhähnen verschließbar. Der Apparat wird zum Gebrauch zunächst ganz mit Quecksilber gefüllt, dann steckt man bei *m* einen Trichter oder ein Rohr an, schließt die Quetschhähne *n* und *y*, öffnet den Hahn *i* und gießt nun die wässerige Lösung der zu verwendenden Pyrogallussäure in den Trichter. Bringt man hierauf das Ende *k* der Röhre *h* mittels eines Gummischlauches mit einem Filtrierkolben in Verbindung, den man mittels einer Wasserluftpumpe luftleer macht, so fließt das Quecksilber durch *h* in den Filtrierkolben und saugt die eingegossene Lösung der Pyrogallussäure nach; durch Schließen des Glashahnes *i* kann man sofort das Einfließen abstellen. Ist die Pyrogallussäure vollkommen eingesaugt, so gibt man die Lösung des Ätzkalis in den Trichter und saugt dies in ganz gleicher Weise ein. Schließlich werden beide Lösungen im Apparat gut durchgeschüttelt.

Will man eine Pipette mit Reagens beschicken, so bringt man sie in die Stellung, welche Fig. 92 zeigt. Die Kapillare der Pipette wird bei *y* mittels eines Gummistückes mit dem Dreiwegrohr *g* verbunden. Durch Einblasen, was am besten mittels einer kleinen Handgummipumpe geschieht, treibt man das Quecksilber der Pipette bis nach *g*, schließt *m*, *n* und *y* und öffnet *i*, nachdem man in den Trichter *k* etwas Quecksilber gegeben hatte. Senkt man hierauf den Trichter *o*, so kann man durch Öffnen des Quetschhahnes *n* den linken Teil des U-förmigen Röhrchens *B* bis zu einer Marke leicht mit Reagens füllen, da das Quecksilber das Reagens aus der Kugel nach *B* treibt. Ist das Reagens abgemessen, so schließt man *i*, öffnet *y* und treibt nun durch Heben des Trichters *o* das Reagens so lange in die Pipette, bis das Quecksilber in der Kapillare *x* erscheint. Die Pipette wird hierauf abgenommen, die Kapillare *x* in ein Glas mit destilliertem Wasser getaucht und durch vorsichtiges abwechselndes Saugen und Blasen die Kapillare von den letzten Spuren von Reagens in- und auswendig befreit. Nach dem Abtrocknen der Kapillare mit Löschpapier ist die Pipette zum Gebrauch fertig.

3. Chromchlorür.

Nach dem Vorgange Otto von der Pfordtens[1]) kann man zur Absorption des Sauerstoffs Chromchlorür verwenden. Das Chromchlorür besitzt den großen Vorzug, daß Schwefelwasserstoff und Kohlensäure die Reaktion nicht beeinflussen, da die beiden genannten Gase vollständig indifferent sowohl gegen das blaue Chromichlorid wie die grüne Chromochloridlösung sind.

Chromchlorür ist das einzige Absorptionsmittel, welches gestattet, den Sauerstoff aus Schwefelwasserstoffgas herauszuabsorbieren.

von der Pfordten hat die von Moissan angegebene Bereitungsweise des Chromchlorürs der Darstellung des Reagens zugrunde gelegt.

Es wird dargestellt, indem man durch Erhitzen von Chromsäure mit konzentrierter Salzsäure zunächst eine grüne chlorfreie Lösung von Chromchlorid erzeugt, die man dann mit Zink und Salzsäure reduziert. Da sich von dem zur Reduktion angewendeten Zink stets schwammige Flocken abscheiden, so muß die Lösung filtriert werden. Zu diesem Zweck führt man die Reduktion in einem Kolben mit spritzflaschenähnlicher Vorrichtung aus. Das längere Rohr ist oberhalb des Kolbens abwärts gebogen und hier mit einer kleinen Kugelröhre versehen, welche Glaswolle oder Asbest enthält. Zuerst läßt man das bei der Reduktion entstehende Wasserstoffgas einige Zeit durch diese Röhren entweichen, verschließt dann die äußere Öffnung und drückt sie in die Flüssigkeit hinab. Der Wasserstoff muß nunmehr durch die kürzere Röhre das Mundstück der Spritzflasche passieren, welches ein Kautschukventil trägt. Die so entstandene Chromochloridlösung wird unter einem Kohlensäurestrom in eine gesättigte Natriumacetatlösung einlaufen gelassen, wobei ein roter Niederschlag von Chromacetat entsteht, der mit kohlensäurehaltigem Wasser durch Dekantieren ausgewaschen wird. Das rote Chromacetat besitzt eine relativ große Beständigkeit, es läßt sich in feuchtem Zustande in verschlossenen, mit Kohlensäure gefüllten Flaschen unbestimmte Zeit aufbewahren.

Beim Auswaschen des entstandenen roten Niederschlages setzt man zuerst freie Essigsäure zu, um etwa ausgeschiedenes basisches

[1]) Annalen **228**, 112.

Zinkcarbonat zu lösen. Auf diese Weise erhält man ein vollkommen zinkfreies Präparat.

Zur Absorption von Sauerstoff zersetzt man dasselbe mit Salzsäure unter Luftabschluß. Es ist zweckmäßig, einen Überschuß an Chromacetat anzuwenden, um das Auftreten freier Salzsäure zu vermeiden.

4. Phosphor.

Weit bequemer als die Handhabung der beiden vorgehend beschriebenen Absorptionsmittel ist die von Lindemann beschriebene Methode der Absorption mit Phosphor.

Um den Phosphor in die von der Methode erforderte Stangenform zu bringen, schmilzt man ihn unter Wasser im Wasserbad bei einer Temperatur von etwa 50° in einem etwa 2 cm weiten Probierrohre, so daß er darin eine ungefähr 6 cm hohe Schicht bildet. Sodann taucht man eine möglichst konische Röhre von 2 bis 3 mm lichtem Durchmesser mit ihrem weiteren Ende in den Phosphor, schließt hierauf die andere Seite mit dem Finger, hebt die Röhre aus dem Phosphor und führt sie in ein bereit gehaltenes Glas mit kaltem Wasser. Man sieht dann im Moment des Erstarrens eine sehr schöne Bewegungserscheinung durch den im Rohr eingeschlossenen Phosphor gehen und kann gewöhnlich, da der Phosphor sein Volumen beim Festwerden sehr stark vermindert, durch einfaches Klopfen bewirken, daß die Stange aus der Röhre herausfällt, anderenfalls man sie mit einem dünnen Draht hinausschieben muß.

Die so geformten Phosphorstangen werden in der Absorptionspipette für feste und flüssige Reagenzien (Fig. 28) angewendet, indem man den zylindrischen Teil möglichst damit vollstopft und die Hohlräume zwischen denselben mit destilliertem Wasser füllt.

Zum Zweck der Absorption führt man das auf seinen Sauerstoffgehalt zu prüfende Gas in die Pipette über, wobei dieses das Wasser verdrängt und mit den feuchten Phosphorstangen in Berührung kommt. Bei normaler Reaktion tritt sofort ein lebhaftes Leuchten ein; es verbrennt der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffs zu Phosphorsäure, phosphoriger Säure usw. Nach längstens drei Minuten ist die Absorption vollständig beendet, was man in einem dunkeln Raum sehr schön an dem Verschwinden des Leuchtens erkennen kann.

Da die verschiedenen Oxydationsstufen des Phosphors alle in Wasser löslich sind, so erneuert sich die frische Oberfläche der Phosphorstangen beim Gebrauch durch das Sperrwasser immer von selbst, wenn man das letztere nur von Zeit zu Zeit durch frisches ersetzt. Da ferner die Oxydationsprodukte des Phosphors als feste und flüssige Körper nur eine sehr geringe Tension haben, so bedingt es keinen Fehler, wenn nach der Absorption der Gasrest von weißen Nebeln erfüllt ist.

Der Phosphor kann natürlich, insofern man ihn nur vor der Einwirkung des Lichtes schützt, zu einer ganz außerordentlich großen Zahl von Analysen dienen. Der zylindrische Teil der Pipette ist daher zweckmäßig, außer beim Gebrauch, immer mit einem abnehmbaren, lichtdichten schwarzen Kasten umgeben.

Da vergleichende Analysen ergeben, daß die Absorption mittels Phosphor eine sehr vollständige ist, so muß die Lindemannsche Sauerstoffbestimmungsmethode wegen ihrer außerordentlichen Bequemlichkeit zu den schönsten gasanalytischen Methoden gezählt werden. Sie ist besonders wertvoll, da man mit einer Füllung einer Pipette enorme Quantitäten Sauerstoff absorbieren kann, während das pyrogallussaure Kali eine verhältnismäßig geringe Absorptionsfähigkeit besitzt.

Die Methode ist natürlich nicht anwendbar unter allen Umständen, unter welchen Phosphor sich nicht mehr mit Sauerstoff zu vereinigen vermag, worüber ausführliche Untersuchungen von Schönbein vorliegen, die derselbe anläßlich seiner Studien über Ozon machte.

Hiernach wird die Reaktion verhindert durch die Gegenwart von Äthylen ($^1/_{400}$ Volum Äthylen genügt), Äthan und anderen Kohlenwasserstoffen oder ätherischen Ölen, Weingeist, Spuren von Ammoniak und anderen organischen Stoffen. Methan allein stört die Wirkung des Phosphors nicht.

Der Sauerstoff ist aber merkwürdigerweise auch vollkommen wirkungslos auf Phosphor, wenn er einen sehr großen Partialdruck hat.

Bringt man Phosphor mit reinem Sauerstoff von der Dichte der Atmosphäre zusammen, so findet gar keine Reaktion statt, es tritt keine Spur von Leuchten ein; verdünnt man aber den Sauerstoff durch ein anderes Gas oder mechanisch mit der Luftpumpe, so beginnt die Reaktion bei etwa 75 Proz. des anfänglichen Partial-

druckes, wobei man anfangs nur ein schwaches Leuchten bemerkt; plötzlich aber, unter fast explosionsartiger Lichtentwickelung, verbrennt der Sauerstoff, so daß der Phosphor teilweise zum Schmelzen kommt.

Die Reaktion verläuft normal in Gasen, in welchen der Sauerstoff nicht über 50 Proz. beträgt. Zur Untersuchung von sauerstoffreichen Gasen versetzt man dieselben daher zweckmäßig mit ihrem gleichen Volumen Stickstoff, hergestellt aus atmosphärischer Luft durch Absorption des Sauerstoffs mit Phosphor. Gemische von Knallgas und Luft erhitzen sich selbst bei großer Verdünnung leicht so stark, daß Explosion eintritt; es verschwindet außer Sauerstoff auch Wasserstoff.

Die Reaktion ist ferner abhängig von der Temperatur. Sie verläuft normal bei etwa 20° C, bei 14° geht die Verbrennung des Sauerstoffs schon sehr langsam, so daß eine Viertelstunde und mehr Zeit notwendig ist, um aus 100 ccm atmosphärischer Luft den Sauerstoff vollständig zu entfernen. Bei 10° und noch niederen Temperaturen ist dazu eine halbe Stunde Zeit noch nicht genügend. Hieraus ergibt sich, daß die Methode bei kalter Jahreszeit in geheizten Räumen ausgeführt werden muß.

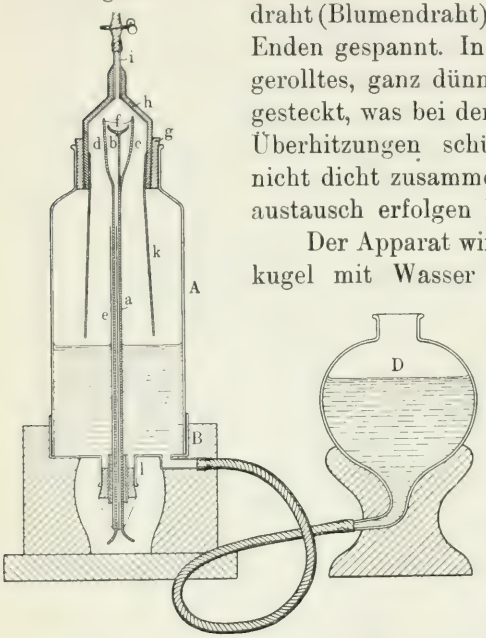
Hat man große Quantitäten von hochprozentigem Sauerstoff zu absorbieren, so gelingt dies leicht in der in Fig. 93 dargestellten

Sauerstoffverbrennungspipette.

Dieselbe besteht aus dem etwa 500 ccm fassenden Zylinder *A* und der damit verbundenen Niveaukugel *D*. Der Zylinder *A* ist aus einer entsprechenden Glasbüchse durch Absprengen des Bodens hergestellt; er ist mit Siegellack fest in eine Blechfassung *B* eingekittet. Die Blechfassung hat einen Stutzen *l*, in welchen mit einem Gummistopfen die Zündeinrichtung angebracht ist. Die Büchse ist mittels des eisernen Haubenverschlusses *h* mit einem Gummiring *g* fest in den Hals der Glasbüchse eingesetzt. Beide Verschlüsse werden vor der Zündung mit Drahtligaturen versehen. In der Haube *h* ist ein Kapillarröhrchen *i* mit Siegellack fest eingesetzt. Die Zündeinrichtung besteht aus den starken Eisendrähten *d* und *c*, von denen der eine durch eine Glasröhre von dem anderen isoliert ist; beide Drähte sind fest in ein kurzes Rohrstück, das in dem unteren Gummistopfen steckt, mit Siegellack befestigt. Der eine Draht trägt ein kleines Näpfchen *b*

zur Aufnahme eines erbsengroßen Stückes Phosphor. Das Stück Phosphor wird in einem Probierröhrchen unter Wasser so geschmolzen, daß es das Näpfchen völlig ausfüllt; zwischen *d* und *c* wird über dem Phosphor ein schwacher Eisendraht (Blumendraht) durch Umwickeln um beide Enden gespannt. In die eiserne Haube *h* ist ein gerolltes, ganz dünnes Eisenblech *k* locker eingesteckt, was bei der Verbrennung das Glas vor Überhitzungen schützt. Das Blech schließt nicht dicht zusammen, damit ein schneller Gasaustausch erfolgen kann.

Fig. 93.



Der Apparat wird durch Heben der Niveaukugel mit Wasser gefüllt und mittels eines Gummistückes, welches auf *i* angesteckt ist, mit der Bürette, die das zu untersuchende Gas enthält, verbunden. Das Gas wird eingesaugt und der an *i* steckende Gummi mit einem Quetschhahn verschlossen. Bringt man nun die beiden Drähte *d* und *c* mit den Polen einer Batterie in Verbindung, so kommt der dünne Eisendraht *f* zum Schmelzen, der Phosphor entzündet sich und verbrennt den ganzen vorhandenen Sauerstoff in wenigen Sekunden. Da bei dieser Gelegenheit eine erhebliche Menge Phosphor verdampft, so verbrennt der Sauerstoff bis zur letzten Spur.

Die so ausgeführten Absorptionen geben sehr genaue Werte.

5. Kupfer.

Das Kupfer kann sowohl bei Glühhitze als bei gewöhnlicher Temperatur zur Absorption des Sauerstoffs benutzt werden.

Es ist bereits oben der Jollyschen Methode, bei welcher man einen Kupferdraht elektrisch zum Glühen bringt, gedacht worden. Man kann jedoch auch Kupferpulver anwenden, welches man aus körnigem Kupferoxyd mit Wasserstoff reduziert. Füllt man solches Kupferpulver in eine schwer schmelzbare Glasröhre,

die man in einem Elementarapparate zum Glühen erhitzt, und leitet man Gase durch dieselbe, so kann man sie dadurch sehr vollständig von jeder Spur Sauerstoff befreien.

Ein sehr wirksames Absorptionsmittel für Sauerstoff ist metallisches Kupfer in Form von kleinen Röllchen von Drahtnetz, umgeben von einer Lösung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak.

Es war längst bekannt, daß viele Metalle sich bei Gegenwart von Ammoniakdämpfen sehr stark oxydieren. Die Absorption von Sauerstoff geht aber nur so lange rasch vonstatten, als blanke metallische Flächen da sind, und wird sehr träge, sobald irgend erhebliche Mengen der Oxyde gebildet sind.

Durch die schönen Untersuchungen, welche C. Schnabel anläßlich seiner Arbeit über die Entsilberung des Werkbleies durch Zink[1]), über die Löslichkeit der Oxyde des Zinks, Kupfers usw. in kohlensaurem Ammoniak gemacht hat, bin ich darauf geführt worden, zu untersuchen, ob es nicht möglich sei, unter Anwendung des letzteren Reagens als Lösungsmittel für die gebildeten Oxyde, eine vollständige Absorption zu erzielen. Dahingehende Versuche zeigten, daß der Sauerstoff in Berührung mit Kupfer und einer Lösung der käuflichen kohlensauren Ammoniaksalze rasch vollständig absorbiert wird, daß sich aber nebenbei nicht unerhebliche Quantitäten von Kohlensäure entwickeln. Bei Anwendung von Zink fand gleichzeitig Wasserstoffentwickelung statt, während Eisen, wie wegen der Unlöslichkeit seines Oxyds vorauszusehen war, sich als ein sehr träge wirkendes Metall erwies. Die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes zeigte, daß eine sehr rasche und vollständige Sauerstoffabsorption stattfindet, ohne daß nebenbei irgend welche andere Gasentwickelung erfolgt, wenn man das Sauerstoffgas mit metallischem Kupfer und einer Lösung, bestehend aus gleichen Teilen einer gesättigten Lösung des in Stücken käuflichen anderthalbfach kohlensauren Ammoniaks und einer einfach verdünnten Lösung des Ammoniaks von 0,93 spez. Gew., zusammenbringt. Eine solche Ammoniakflüssigkeit hat eine in den meisten Fällen zu vernachlässigende Tension und vermag, vorausgesetzt, daß der Absorptionsapparat genügende Mengen von metallischem Kupfer enthält, leicht das 24fache ihres Volumens

[1]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuß. Staate, S. 28.

an Sauerstoff aufzunehmen. Der analytische Wirkungswert ist also 6. Da metallisches Kupfer oft oberflächlich mit etwas Fett überzogen ist, so ist es zweckmäßig, durch Anätzen mit etwas Salpetersäure dasselbe vor der Benutzung zu reinigen.

Das Reagens wird genau wie der Phosphor in einer Pipette für feste Absorptionsmittel angewendet. Man läßt zur Absorption das Gas fünf Minuten in der Pipette ruhig verweilen.

Die beschriebene Methode gestattet sehr schnelle und genaue Sauerstoffbestimmungen und ist den gebräuchlichen Methoden mit pyrogallussaurem Kali oder Phosphor überall da vorzuziehen, wo es sich nicht um Gase handelt, die Kohlenoxyd enthalten. Das Kupfer bietet als Absorptionsmittel für Sauerstoff im Vergleich mit dem pyrogallussauren Kali den Vorteil viel größerer Absorptionsfähigkeit, vor dem Phosphor hat es jedoch — abgesehen von der Gefahr, die das Arbeiten mit demselben bedingt — den Vorzug, daß die Arbeit bei jeder Temperatur gleich gut ausgeführt werden kann, während die Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor bei Temperaturen unter 14° C sehr langsam verläuft. Direkte Versuche zeigten, daß bei einer Temperatur von — 7° C die Absorption des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft in fünf Minuten vollständig beendigt war.

Zur Analyse von Gasgemischen, welche Kohlenoxyd oder Acetylen enthalten, kann die Methode nicht verwendet werden, da das basisch kohlensaure Kupferoxydulammoniak die Eigenschaft hat, dieselben zu absorbieren, das vorhandene metallische Kupfer aber die Anwesenheit dieser Verbindung bedingt.

6. Eisenoxydulsalz.

Nach L. de Konink[1]) erhält man ein Absorptionsmittel für Sauerstoff, wenn man sich folgende Lösungen macht:

A 40 g kristallisiertes Eisenvitriol . } jedes gelöst in der nötigen Menge
B 30 „ Seignettesalz . . . . . } Wasser, um 100 ccm Lösung zu
C 60 „ Kohlehydrate . . . . . } erhalten,

und dann 1 Vol. A in 5 Vol. B gießt; es bildet sich ein weißlicher Niederschlag, der durch Hinzufügen von 1 Vol. C sofort verschwindet. Zulässiger Absorptionswert 0,6. Man kann auch die Lösung des Eisenoxydulhydrats in Ammoniaksalzen benutzen (s. S. 202).

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 727.

Diese Lösungen haben den Vorzug, daß sie kein CO absorbieren.

Zur Aufbewahrung von Sauerstoff ist Glyzerin als Abschlußmittel zweckmäßig.

Ozon.

Nach C. Harries besteht das durch stille Entladung erzeugte Ozon aus Ozon O_3 und Oxozon O_4; das letztere wird durch Natronlauge und Schwefelsäure absorbiert. Ob so eine scharfe Trennung erreicht werden kann, ist nicht festgestellt.

Eine sehr große Anzahl von Reagenzien können zum Nachweis des Ozons benutzt werden. Zum qualitativen Nachweis geringerer Mengen Ozon, wie solche in der Luft vorhanden sind, bedient man sich der sogenannten Ozonpapiere.

Durch den Geruch ist Ozon in 500 000 Tln. Luft noch nachweisbar.

Houzeau hat vorgeschlagen, dasselbe zu bereiten, indem man Streifen von schwedischem Filtrierpapier in eine weinrote Lackmuslösung, welche pro Kubikzentimeter etwa 0,013 g bei 100° getrocknete Extraktbestandteile enthält, taucht, wieder trocknet und nun zum vierten Teil ihrer Länge mit einer ganz verdünnten, einprozentigen, neutralen und reinen (frei von KJO_3) Jodkaliumlösung imprägniert. Das getrocknete Papier muß, vor Luft geschützt, in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Noch durch 0,0002 bis 0,0003 mg Ozon wird dieses Papier schwach blau gefärbt. In einer Luft mit $^1/_{261\,000}$ ihres Gewichtes Ozon tritt sofort Bläuung ein. Der mit Jodkalium nicht imprägnierte, bloß mit Lackmus gefärbte Teil des Papieres dient dazu, eventuell in der Luft vorhandene saure oder alkalische Substanzen, welche die Reaktion beeinträchtigen könnten, anzuzeigen. Durch die Einwirkung von Ozon wird das Jodkalium unter Bildung von Ätzkali zerlegt, welches das Lackmuspapier bläut. Chlor, Salpetersäure und andere saure Körper bläuen natürlich nicht, was diesem Papier einen Vorzug vor dem nachfolgenden gibt.

Arnold und Menzel[1]) schlagen vor, das Houzeausche Papier zu verbessern, indem man das Papier mit 15 proz. KJ-Lösung tränkt, der man so viel von einer 1 proz. alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn zusetzt, bis Opaleszenz eintritt. Das Papier wird vorübergehend rot, wenn Ozon da ist. Die Houzeausche Vorschrift ist

[1]) Berichte 1902, S. 1324.

unbrauchbar, da alle Gase, wie Cl, Br, N_2O_3 usw., welche aus KJ Jod frei machen, das Papier bläuen, da alles Papier Amyloid enthält, das sich mit Jod blau färbt.

Nach Schönbein tränkt man Papierstreifen mit einer ganz verdünnten Jodkalium-Stärkekleisterlösung (1 JK + 10 Stärke + 200 Wasser) und exponiert diese Streifen der Luft. Man unterscheidet zehn Nuancen von Weiß bis Dunkelblau.

Nach Wurster[1]) verwendet man Tetramethylparaphenylendiamin, welches durch Aufnahme eines Sauerstoffatomes quantitativ zu einem blauen Farbstoff oxydiert wird, durch weitere Aufnahme von sechs Sauerstoffatomen zu einem farblosen Körper.

Dr. Schuchardt in Görlitz bringt auf Wursters Veranlassung eine Farbenskala in den Handel, welche acht Farbbläuungen enthält. Diese wurden erhalten durch Einwirkung eines oder zweier Tropfen Normal-Jodlösung auf das Tetrapapier.

	$^1/_{250}$	$^1/_{500}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{2500}$	$^1/_{5000}$	$^1/_{10000}$	$^1/_{25000}$	$^1/_{100000}$
Normal-Jodlösung entspricht den Nummern der Farbenskala . .	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
und enthält daher Milligramm aktiven Sauerstoff im Liter . . .	32	16	8	3,2	1,6	0,8	0,24	0,08

oder, wenn man 16 000 Tropfen auf ein Liter rechnet:

Milligr. aktiv. Sauerst. im Tropfen . .	0,002	0,001	0,0005	0,0002	0,00001	0,000005	0,0000015	0,0000005

Bei allen drei Papieren kann eine eintretende Blaufärbung sowohl von Ozon als auch von Wasserstoffsuperoxyd herrühren.

Arnold und Menzel[2]) empfehlen Benzidin und Tetramethyl-p,p¹-diamidodiphenylmethan zum Nachweis des Ozons.

Papiere, die mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Benzidin getränkt sind, werden von Ozon kaum braun gefärbt. NO_2 und Br geben blaue, Chlor erst blaue, dann rotbraune Färbung; sie reagieren nicht mit H_2O_2, HCN, NH_3, H_2S und $(NH_4)_2S$.

Papierstreifen, getränkt mit der alkoholischen Lösung des Tetramethyl-p,p¹-diamidodiphenylmethans, färben sich mit Ozon

[1]) Berl. Berichte 1888, S. 921.
[2]) Berichte 1902, S. 1324.

violett, mit NO_2 strohgelb, mit Br und Cl tief blau. Wasserstoffsuperoxyd, NH_3, H_2S. $(NH_4)_2S$ sind ohne Einwirkung.

Eine frisch bereitete 10 proz. Lösung von Guajakharz in 50 proz. wässeriger Lösung von Chloralhydrat ist ein empfindliches Reagens auf Ozon; sie wird gebläut.

Ozon schwärzt Silber bei einer Temperatur von 220 bis 240°. Bei 190° greift Ozon Quecksilber stark an.

Nach Engler und Wild[1]) ist Manganchlorürpapier ein sehr gutes Reagens auf Ozon, wenn man es nachträglich mit Guajaktinktur befeuchtet. Bei Gegenwart von Ozon tritt Bläuung ein, hingegen bläuen Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure nicht. Ammoniumcarbonat gibt zwar auch Bräunung des Manganchlorürpapiers, aber keine Bläuung. Freie Halogene und Hypochlorite müssen jedoch ausgeschlossen sein.

Da das Jodkaliumstärkekleisterpapier aber empfindlicher ist, so weist man Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd besser in der Weise nach, daß man erst das Wasserstoffsuperoxyd mittels einer mit Glasperlen und fester Chromsäure gefüllten Röhre entfernt und dann ein Jodkaliumstärkekleisterpapier anbringt.

Wasserstoffsuperoxyd wird sowohl von verdünnter wie konzentrierter Chromsäurelösung vollständig zurückgehalten; Ozon wird jedoch von Chromsäure nicht angegriffen. Es sei ferner erwähnt, daß die bekannten Reaktionen auf Wasserstoffsuperoxyd mit Chromsäure und Äther und mit Titansäure nicht sehr empfindlich sind.

Die empfindlichste Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd ist nach Schöne[2]) Ferricyankalium-Eisenchloridmischung, womit man noch ein Fünfzigmillionstel desselben nachweisen kann. Die Mischung sieht erst rot aus und wird durch geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd grün.

Die nach einer der angegebenen Weisen hergestellten Papiere werden zum Nachweis des Ozons zweckmäßig mit einem Gummiring über eine Glasröhre gespannt, durch welche man mittels eines Aspirators eine gemessene Menge Gas saugt.

Um größere Mengen von Ozon zu bestimmen, leitet man das Gas am besten durch eine Lösung von neutralem Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod, nachdem man es mit einer äquivalenten Menge von $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und Stärkekleister

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1896, S. 1940.

[2]) Ebend. 1876, S. 1695.

versetzt hat, mit einer $^1/_{100}$ normalen Lösung von unterschwefligsaurem Natron (Brunk[1]).

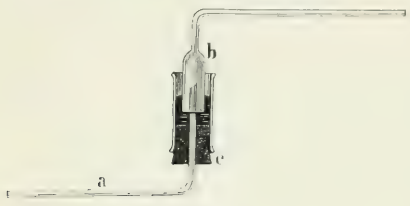
Der Prozeß ist dabei der folgende:

$$O_3 + 2\,KJ + H_2O = O_2 + 2\,KOH + J_2.$$

Als Absorptionsmittel wendet man Zimtöl oder Terpentinöl in einer Absorptionspipette an, welche das Ozon ganz und gar aufnehmen und sehr große Mengen davon zu absorbieren vermögen.

Da Ozon durch Erhitzen auf 300° zerstört wird und das Volumen des gebildeten gewöhnlichen Sauerstoffs um ein Drittel größer ist, so kann das Ozon auch durch Erwärmen bestimmt werden.

Fig. 94.



Es sei besonders hervorgehoben, daß Gummi sehr stark von Ozon angegriffen wird. Will man Ozon weiter leiten, so bedient man sich zweckmäßig einer von Engler und Nasse angegebenen Glockenverbindung, wie sie nebenstehende Zeichnung darstellt.

a ist eine gebogene Glasröhre, die bei *c* mittels eines Korkes eine weite Röhre trägt. Das so gebildete Näpfchen ist mit Quecksilber angefüllt, in welches die Glocke *b* taucht.

Stickstoff.

Vol.-Gew. 14,01, spez. Gew. 0,96 737, Litergewicht 1,2504. In Wasser ist Stickstoff wenig löslich, ein Volumen Wasser absorbiert bei 0,76 m Druck und t^0

$$0{,}020\,346 - 0{,}000\,538\,87\,t + 0{,}000\,011\,156\,t^2 \text{ Vol.}$$

Stickstoff, also bei

5°	0,017 94 Vol.	15°	0,014 78 Vol.
10°	0,016 07 „	20°	0,014 03 „

nach Bunsen.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 894.

Nach Otto Pettersson und K. Sonden[1]) absorbiert 1 Liter Wasser aus Luft von 760 mm Druck:

bei 0°	19,53 Vol.	bei 9,18° . . .	15,58 Vol.
„ 6°	16,34 „	„ 14,10° . . .	14,16 „

Nach Carius nimmt 1 Vol. Alkohol bei t^0

$$0{,}126\,338 - 0{,}000\,141\,8\,t + 0{,}000\,006\,t^0 \text{ Vol.}$$

Stickstoff auf, also bei

$$20^0 \ldots . \quad 0{,}122\,378 \text{ Vol.}$$

Kritische Temperatur — 146°, kritischer Druck 35 Atm., Siedep. — 194,4° *s* bei — 194° ist 0,885, Schmelzp. — 210,5°.

Der unbestimmbare Rest in Gasgemischen, der sich nicht durch die gewöhnlichen Absorptionsmittel oder durch Verbrennung analysieren läßt, wurde früher als Stickstoff in Rechnung gebracht. Es liegt in der Natur der Sache, daß sich die Fehler aller vorhergegangenen Bestimmungen auf den so gefundenen Wert übertragen müssen, es sind darum die Resultate um so ungenauer, je komplizierter ein Gasgemisch zusammengesetzt ist.

Will man eine direkte Stickstoffbestimmung machen, so nimmt man am besten eine frische Gasprobe, in der man alle Bestandteile mit Sauerstoff verbrennt und dann die gebildete Kohlensäure und den Sauerstoff absorbiert. Spuren von Stickstoff lassen sich in Kohlenwasserstoffen durch elektrische Entladung nachweisen, wodurch Cyanverbindungen entstehen.

Nach den ausgezeichneten Untersuchungen von W. Ramsay und Lord Rayleigh können in dem Stickstoff die Gase der Argongruppe vorhanden sein.

Um den Stickstoff von diesen Gasen zu trennen, kann man als Absorptionsmittel glühendes Magnesium, Lithium, Baryumcarbid, Calciumcarbid oder Calcium anwenden oder nach dem Vorgange von Cavendish den mit Sauerstoff gemischten Stickstoff durch starke elektrische Funken verbrennen. Erdmann gibt an, daß die Verbrennung durch die Gegenwart von Wasserdampf und Ammoniak sehr wesentlich unterstützt wird.

Maquenne hat zur Absorption ein Gemisch von Magnesium und stark im Wasserstoff ausgeglühtem Kalk empfohlen.

Um ein Urteil darüber zu gewinnen, welches der vorgeschlagenen Absorptionsmittel das beste ist, hat der Verfasser

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1889, S. 1443.

die fraglichen Körper in vorher luftleer gepumpten, glühenden, schwer schmelzbaren Glasröhren mit einem Überschuß von Stickstoff bei heller Rotglühhitze zusammengebracht und gemessen, wieviel desselben nach erneutem Auspumpen zurückgehalten worden war.

Die Resultate waren die folgenden:

Angewendetes Absorptionsmittel	Anzahl Kubikzentimeter Stickstoff, die in 15 Minuten absorbiert waren	Anzahl Kubikzentimeter Stickstoff, die nach einer Stunde absorbiert waren
1 g Magnesium, ziemlich fein gepulvert . . .	—	14,5
1 g Lithium	—	73,5
1 g Magnesium, 5 g gebrannter Kalk, der Kalk war nicht vorher frisch ausgeglüht worden	94,5	112
1 g Magnesium, 3 g gebrannter Kalk, der Kalk war nicht vorher frisch ausgeglüht worden	—	50
1 g Magnesium, 8 g gebrannter Kalk, der Kalk war nicht vorher frisch ausgeglüht worden	—	31,4
1 g Magnesium, 5 g gebrannter Kalk, der Kalk war kurz vor dem Versuch stark ausgeglüht	86,4	122,5
1 g Magnesium, 5 g frisch ausgeglühter Kalk und 0,1 g Natrium	201	287
1 g Magnesium, 5 g frisch ausgeglühter Kalk und 0,25 g Natrium	196	326,2
1 g Magnesium, 5 g frisch ausgeglühter Kalk und 0,11 g Lithium	169	228
1 g Calcium	80	—

Gebrannter Kalk mit metallischem Natrium allein gab gar keine Absorption des Stickstoffs. Auch wirken Baryumcarbid allein, Baryumcarbid und Kalium, ferner Fluorbaryum und Natrium, amorphes Bor und Silicium nur sehr wenig absorbierend. Das zu den Versuchen verwendete Baryumcarbid hatte sich möglicherweise bei der Zerkleinerung zum Teil zersetzt.

Nach diesen Versuchen schlägt der Verfasser als bestes Absorptionsmittel für Stickstoff ein Gemisch von 1 Gew.-Tl. fein gepulvertem metallischen Magnesium mit 5 Gew.-Tln. auf etwa Mohnsamenkorngröße gepulvertem, frisch gebranntem Kalk und 0,25 Gew.-Tln. metallischem Natrium vor. Während man das

Magnesium mit dem gebrannten Kalk zweckmäßigerweise innig mischt, genügt es, das Natrium in einer Anzahl von Stücken in der Größe einer halben Erbse in der Masse zu verteilen. Das Natrium wird von der daran haftenden äußeren Oxydschicht befreit und kurz vor dem Gebrauch dazugegeben.

Auf die angewendete Menge Magnesium bezogen ist der zulässige Absorptionswert 8,15 ccm.

Nach Franz Fischer und Oskar Ringe[1]) kann man große Quantitäten Luft von ihrem Stickstoff befreien, wenn man sie bei heller Rotglut in eisernen Gefäßen mit Calciumcarbid glüht. Da diese Reaktion erst über 1000° anfängt lebhaft zu werden, so eignet sie sich für analytische Zwecke nicht.

Gase der Argongruppe.

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Niton
Dichte des Gases . .	1,99	10,1	19,94	41,45	65,0	111,2
Atomgewicht d. Gases	3,99	20,2	39,88	82,9	130,2	222,4
Spezifisches Gewicht der Flüssigkeit . .	0,3(?)	1,0(?)	1,212	2,155	3,52	?
Siedepunkt der Flüssigkeit	?	?	− 186,1°	−151,7°	− 109,1°	− 65,0°
Schmelzpunkt des Elementes	?	?	− 187,9°	−169,0°	− 140,0°	− 71,0°
Kritische Temperatur	?	?	− 117,4°	− 62,5°	+ 14,75°	+ 104,5°
Kritischer Druck . .	?	?	40,2 *m*	41,24 *m*	42,5 *m*	?
Brechung des Gases (Luft = 1)	0,124	0,235	0,968	1,450	2,368	?

Nach der Absorption des Stickstoffs bleiben die Gase der Argongruppe zurück. Ihre Trennung ist nur in beschränktem Maße durch sehr starke Abkühlung unter Anwendung flüssiger Luft möglich.

Das Helium erhält man durch Erhitzen von fein gepulvertem Cleveit mit dem doppelten Gewicht von Monokaliumsulfat in dem S. 12 dargestellten Apparat, den man vorher luftleer gepumpt hat; man kann es auch durch eine Woche langes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° austreiben in dem S. 54 beschriebenen Apparat, der Kolben muß vor dem Zulassen der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1908, S. 2017.

Schwefelsäure vollständig luftleer gepumpt werden. Durch einfaches Glühen der Mineralien erhält man nur ungefähr die Hälfte des darin enthaltenen Heliums.

Neon, Argon, Krypton und Xenon stellt man aus der atmosphärischen Luft dar, indem man aus einer großen Quantität erst mit Magnesium, Calcium oder Calciumcarbid den Sauerstoff und Stickstoff zum größten Teil entfernt und die Restgase dann in den Rayleighschen Apparat (S. 118) mit Kalilauge nach Zulassen von etwa 10 ccm reinem Sauerstoff auf 40 ccm Rest über etwas Kalilauge funkt. Nimmt das Volumen nicht mehr ab, so entfernt man in einer Quecksilberpipette, in der einige Stangen mit etwas Phosphor sind, den Sauerstoff und führt die Gase dann in den Ramsay-Traversschen Kondensationsapparat S. 119.

Man kühlt zuerst mit siedendem flüssigen Wasserstoff, es läßt sich so das Helium vollständig abpumpen. Das Helium hat bei 20,5° über dem absoluten Nullpunkt eine Tension von 18 mm.

Durch systematische fraktionierte Destillation[1]) unter Abkühlung mit flüssiger Luft lassen sich die übrigen Gase voneinander scheiden. Krypton hat bei der Temperatur der siedenden flüssigen Luft einen Druck von 12 mm. Man kann daher Argon von Krypton trennen, indem man bei einer Temperatur von etwa — 185° erst das Neon und dann das Argon abpumpt, wobei man etwas Krypton verliert. Pumpt man dann auch das Krypton ab, so bleibt das Xenon zurück.

Valentiner und Schmidt[2]) haben eine Trennungsmethode ausgearbeitet, die sich auf die von Dewar entdeckte Eigenschaft der Kokosnußschalenkohle stützt, Gase verschieden stark zu adsorbieren.

Dewar fand, daß 1 ccm Kohle adsorbiert:

	0°	— 185°	Siedepunkte der Gase
Sauerstoff	18	230	— 182,7
Argon	12	175	— 186,1
Kohlenoxyd	21	190	— 190
Stickstoff	15	155	— 195,7
Neon	?	?	— 240
Wasserstoff	4	135	— 252,6
Helium	2	15	— 265

[1]) Travers, Experimental Study of Gases, p. 216.
[2]) Ann. Phys. IV, 1905, S. 187.

Georg Vater und der Verfasser[1]) haben gefunden, daß man eine noch wirksamer adsorbierende Kohle erhält, wenn man käufliche Tierkohle (Entfärbungspulver) von H. Flemming in Kalk a. Rh. mit zehnfach mit Wasser verdünntem Rinderblut anrührt und dann auf 600° erhitzt. Die aus Kokosnußschalen hergestellte Kohle hat die größte Adsorptionskraft, wenn man sie auf 600° erhitzt.

Nachfolgende Tabellen zeigen das Verhalten der verschiedenen Kohlensorten:

Tabelle I.

Es adsorbiert 1 ccm	Wasserstoff			Stickstoff		
	+ 20°	− 78°	− 185°	+ 20°	− 78°	− 185°
(Kokoskohle 600°	6,3	11,5	197,3	15,7	79,2	219,4)
Knochenkohle 600° . . .	1,5	5,7	25,6	2,6	9,6	125,5
Blutkohle 600°	6,1	18,1	165,1	9,9	50,0	229,0
Tierkohle, Pulver 350° .	1,1	5,8	177,5	9,0	72,9	500,1
Tierkohle, verkittet 350°	1,8	8,2	209,0	10,8	83,0	565,7
Tierkohle, verkittet 500°	7,5	18,7	244,8	17,1	104,8	612,6
Tierkohle, verkittet 800°	7,0	16,4	253,1	19,1	106,5	621,5
Tierkohle, verkittet 700°	7,1	18,9	282,0	23,0	109,8	661,0
Tierkohle, verkittet 600°	7,3	19,5	284,7	21.0	107,4	663,2

Tabelle II (siehe folgende Seite) zeigt das Verhalten verschiedener Gase gegen die aus Entfärbungspulver hergestellte Kohle.

Erkannt werden die Gase durch ihre Spektren, die sie in Plückerschen Röhren beim Durchgang der Entladung eines Induktionsapparates von etwa 4 bis 7 mm (etwa 20 Funken in der Sekunde) Funkenlänge, betrieben mit drei hintereinander verbundenen Akkumulatorenelementen, geben.

Das Argon und Xenon zeigen eine sehr merkwürdige Veränderung der Stellung der Spektrallinien, wenn man eine Leidener Flasche einschaltet, welche bei den anderen Gasen der Argongruppe unter gleichen Umständen nicht eintritt.

Das Spektrum des Heliums ändert sich, wenn der Druck unter 5 mm heruntergeht.

Im allgemeinen ist das Helium durch eine sehr helle gelbe Linie charakterisiert, die sich in nächster Nähe der Natriumlinie, etwas mehr nach dem violetten Ende des Spektrums gelegen,

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1912, S. 725.

1 ccm der Kohle adsorbierte insgesamt:

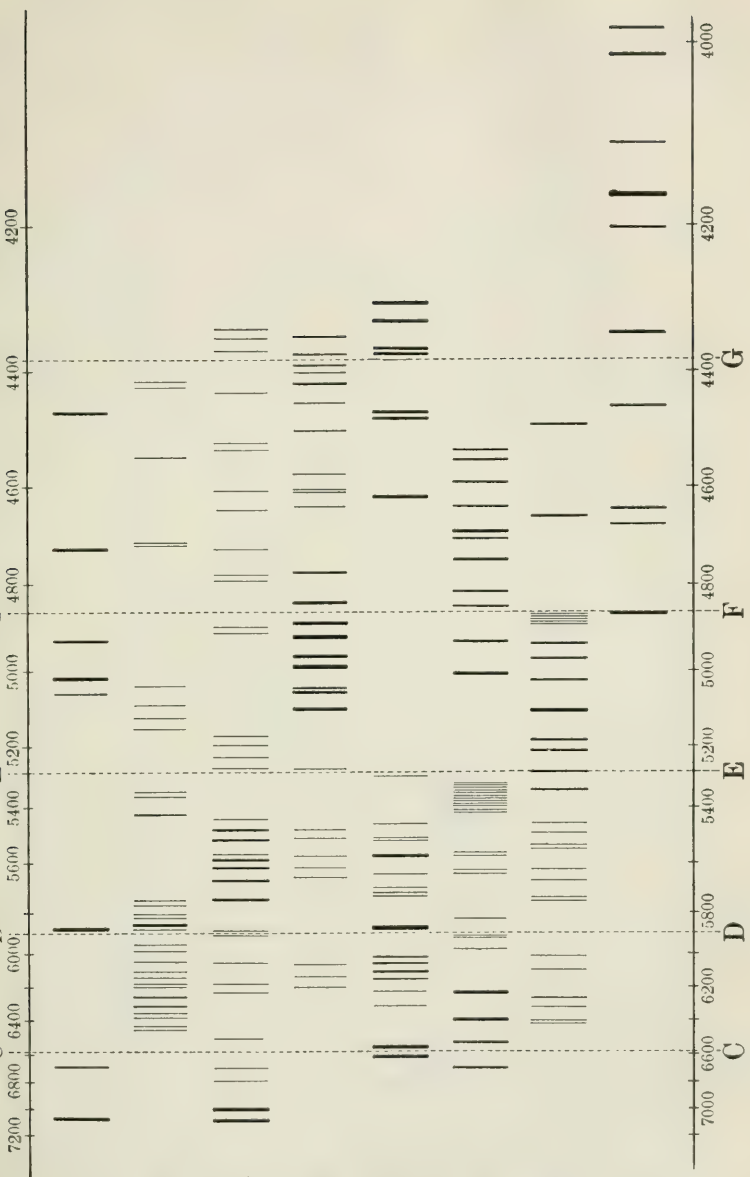
Tabelle II.

	Temperatur Grad	Volumen
Wasserstoff	+ 20	7,3
	— 78	19,5
	— 185	284,7
Stickstoff	+ 20	21,0
	— 78	107,4
	— 185	632,2
Kohlenstoff	+ 20	26,8
	— 78	139,4
	— 185	697,0
Argon	+ 20	12,6
	— 78	92,6
Sauerstoff	+ 20	25,4
	— 78	122,4
Stickoxyd	+ 20	103,6
	— 78	231,3
Stickoxydul	+ 20	109,4
	— 78	330,1
Methan	+ 20	41,7
	— 78	174,3
Äthylen	+ 20	139,2
	— 78	360,7
Äthan	+ 20	119,1
	— 78	275,5
Acetylen	+ 20	135,8
	— 78	488,5
Kohlensäure	+ 20	83,8
	— 78	568,4
Ammoniak	+ 20	197,0
Schwefelwasserstoff	+ 20	213,0
Chlor	+ 20	304,5
Schweflige Säure	+ 20	337,8

befindet: D_3 5876. Wenn der Druck vermindert wird, wird das Licht grün, weil die Linie 5016 am stärksten sichtbar ist.

Das Neon zeigt rote, orange und gelbe Linien, das Krypton eine gelbe Linie, die nicht identisch mit den Heliumlinien ist, und eine helle grüne Linie.

Fig. 95.


C
D
E
F
G
7200
6800
6400
6000
5600
5400
5200
5000
4800
4600
4400
4200
Helium
Neon
Argon
Argon
Krypton
Xenon
Xenon
Niton

Das Argonspektrum ist sehr verschieden nach Druck und Stärke der Entladung, charakteristisch ist eine große Anzahl roter, grüner und violetter Linien.

Fig. 95 gibt die Spektren nach Travers[1]).

Die Trennung wird nach Valentiner und Schmidt in der Weise durchgeführt, daß man die von allen anderen Gasen befreiten Gase der Heliumgruppe mit 5 g Kokosnußkohle, die mit flüssiger Luft gekühlt ist, zusammenbringt und nach 10 bis 15 Minuten das wenig adsorbierte Helium und Neon abpumpt. Sie haben dafür einen besonderen Apparat konstruiert, man kann aber die Operationen auch in dem von Ramsay und Travers, Fig. 85, angegebenen Apparat vornehmen, wenn man in die Kugel *C* die Kohle bringt. Man erhöht dann die Temperatur auf -117^{0} (Temperatur des schmelzenden Äthers) und pumpt nun das Argon ab. Bei -80^{0}, die Temperatur der Mischung von fester Kohlensäure und Äther, wird das Krypton frei. Durch Erwärmen der Kohle gewinnt man schließlich das Xenon.

Da Neon stärker als Helium von Kohle adsorbiert wird, so kann man durch passende Temperaturregulierung diese beiden Gase durch fraktionierte Destillation trennen.

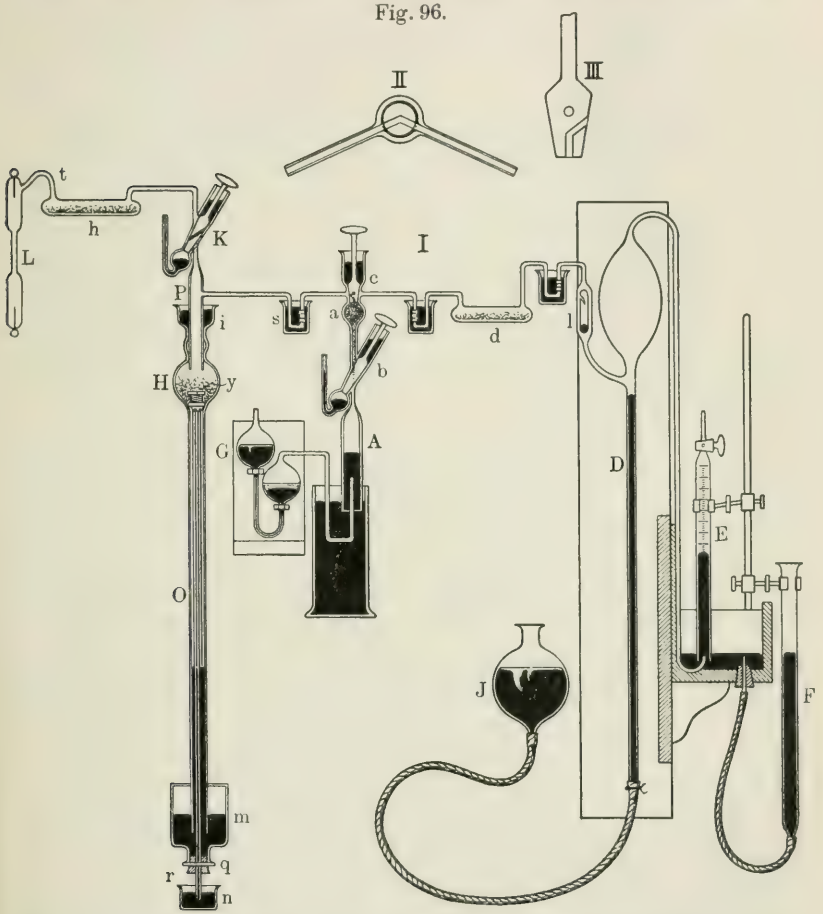
Zum Zweck der gasanalytischen Trennung der Gase der Heliumgruppe durch Absorption hat der Verfasser den im nachfolgenden, Fig. 96 und 97, beschriebenen Apparat ausgearbeitet, wobei Paul Patschek die Untersuchungen gemacht hat. Es hat sich gezeigt, daß von den vorgeschlagenen Absorptionsmitteln metallisches Calcium am zweckmäßigsten ist; da aber die Temperatur, bei welcher es sehr lebhaft Stickstoff absorbiert, sehr hoch liegt, so kann es in Glasgefäßen nicht angewendet werden; es gelingt dies jedoch, wenn man es durch elektrische Widerstandsheizung von innen zur Weißglut erhitzt.

Der Apparat besteht aus der Töplerschen Luftpumpe *D*, dem Umfüllapparat *A*, dem Glührohr *H* und der Plückerschen Röhre *L*. *d* und *h* sind Röhren mit Phosphorsäureanhydrit; die einzelnen Teile sind mittels kurzer Gummiverbindungen, die in kleinen Bechergläsern mit Quecksilber untergetaucht sind, so verbunden, daß immer Glas auf Glas stößt. Alle Schliffe sind mit Quecksilber vollständig gasdicht gemacht.

[1]) The experimental Study of Gases by Travers. Macmillan & Cie., London.

Die Töplersche Luftpumpe hat bei *l* ein Glasventil, dessen Sitz ziemlich flach geschliffen ist; es ist durch etwas Quecksilber im Inneren beschwert. Das Phosphorsäureanhydrit muß durch Durchleiten von trockener Luft bei einer Temperatur von 100°,

Fig. 96.



ehe man es in die Röhren füllt, von jeder Spur niederer Oxydationsstufen des Phosphors befreit sein.

Der Umfüllapparat hat einen Dreiweghahn *c*, dessen Ansatzröhren in der aus dem Horizontalschnitt Fig. 96 II ersichtlichen Weise in einen stumpfen Winkel gegeneinander gestellt sind. Der Hahn hat zwei Bohrungen, deren Stellung aus der Fig. 96 III

ersichtlich ist. Es ist so möglich, die Apparate voneinander abzuschließen und in beliebiger Weise zu verbinden. Die Kugel *a* enthält etwas Phosphorsäureanhydrit, was durch einen lockeren Asbestpfropfen getragen wird.

Das Glührohr *H* besteht aus dem Barometerrohr *O*, in welches das Rohr *P* bei *i* eingeschliffen ist. Das Rohr *P* kann durch den Hahn *K* mit dem Plückerschen Spektralrohr *L* in Verbindung gebracht werden. Die Röhre *O* hat ungefähr 10 mm Durchmesser, das untere Ende derselben taucht in eine mit Quecksilber gefüllte, umgekehrt abgesprengte Glasflasche *m*. In den Hals der Glasflasche ist mittels eines Korkstöpsels *q* eine lange dünne Glasröhre *r* eingesetzt, welche bis zur Erweiterung des Barometerrohres *O* reicht und unten in ein Quecksilbergefäß *n* taucht. In die bauchige Erweiterung wird das Absorptionsgefäß eingesetzt. Es besteht aus dem Schamottezylinderchen *y*, das unten mit einer doppelt durchbrochenen Schamotteplatte geschlossen ist. Siehe die Detailzeichnungen.

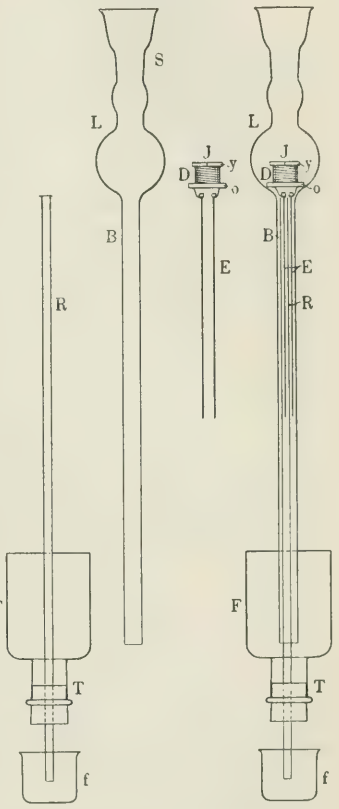
Die Schamotteplatte setzt sich gerade auf die Mündung der Barometerröhre *O* und sperrt diese oben so weit ab, daß die in *H* später eingeschütteten Porzellanstücke nicht in das Barometerrohr fallen können. Um den Schamottezylinder ist ein Eisendraht von 0,35 mm Durchmesser und 13,5 cm Länge in vierfacher Windung gewickelt. Die Enden dieses Drahtes werden durch die beiden Löcher der Schamotteplatte gesteckt und um zwei stärkere, 1,5 mm dicke, 30 cm lange Eisenstäbe geschlungen. Die Enden dieser Stäbe sind zu kleinen Kugeln verdickt. Von diesen Drähten taucht der eine in die Barometerröhre *O*, der andere in das Innenrohr *r*. In das Schamottegefäß wurden frisch abgedrehte Calciumspäne gebracht.

Mit dem Apparat wurde nun folgendermaßen gearbeitet:

Der mit Calcium gefüllte Schamottezylinder samt Eisenstäben, Fig. 97, wird in die Barometerröhre, die man vorher über das Rohr *R* geschoben hat, so eingesetzt, daß der eine starke Draht in die Barometerröhre, der andere in das Rohr *R* ragt. Hierauf werden um das Schamottegefäß herum ausgesiebte, etwa 5 mm große Porzellanstückchen, die man vorher in reinem Sauerstoff ausgeglüht hat, geschüttet. Die Scherben haben den Zweck, das umgebende Glührohr vor zu starker Erhitzung zu schützen und den freien Inhalt der Kugel zu verringern.

Hierauf wird das Schliffrohr P eingesetzt, mit dem Umfüllapparat verbunden und die Gefäße m, n, i und s mit Quecksilber gefüllt und bei geöffnetem Hahn K der ganze Apparat luftleer gepumpt. Dabei wird das Plückerrohr L mit einem Bunsenbrenner sehr stark erhitzt und darauf ein Induktionsapparat mit dem Spektralrohr verbunden. Läßt man den Induktionsstrom längere Zeit durch das Spektralrohr gehen, so gelingt es, in demselben einen hohen Grad von Luftleere herzustellen. Man schließt dann den Hahn K und läßt nun in A mittels einer Gaspipette das von allen anderen absorbierbaren oder verbrennbaren Gasen befreite zu untersuchende Gas ein, welches nur noch Stickstoff und die Gase der Heliumgruppe enthalten kann. Der Hahn c wird so gestellt, daß die Glührohre mit dem Umfüllungsapparat in Verbindung ist, und durch langsames Öffnen des Hahnes b so viel Gas in die Glührohre treten gelassen, daß die starken Eisendrähte der Glühspirale gerade noch mit Quecksilber in Berührung bleiben. Dann werden in die Gefäße m und n die Elektroden einer Batterie eingeführt und mittels passender Vorlegewiderstände der elektrische Strom so reguliert, daß ein Strom zwischen 5 und $5^1/_2$ Amp. bleibt. Es erhitzt sich hierdurch der Schamottezylinder mit dem Calcium zu strahlender Weißglut; man kann es aber leicht erreichen, daß der dünne Eisendraht nicht schmilzt. Direkte Versuche lehrten, daß 1 g Calcium etwa 80 ccm Stickstoff schnell zu absorbieren vermag.

Fig. 97.



Der Fassungsraum des Schamottegefäßes ist 1,2 g Calcium. In dem Maße, wie sich der Druck in dem Glührohr vermindert, läßt man aus A den etwaigen Rest des zu untersuchenden Gases

nachströmen. Zeigt es sich, daß das eingeschlossene Gasvolumen sich nicht mehr vermindert, so ist der Versuch beendet, was nach ungefähr 15 Minuten einzutreten pflegt. Kennt man die Größe des Raumes H, so kann man aus der Druckverminderung einen Schluß auf die Größe des zurückgebliebenen Gasvolumens machen. Man tut dies, indem man nachträglich dieses Volumen durch Auswiegen mit trockenem Seesand ermittelt.

Nach dem Abkühlen des Apparates mißt man die Höhe der Quecksilbersäule im Barometerrohr, öffnet dann den Hahn K und beobachtet das Spektrum im Plückerrohr. Will man das mit Gas gefüllte Rohr aufheben, so schmilzt man es mit einem Gebläse bei t ab.

Sollte der Stickstoff nicht ganz absorbiert sein, so läßt man mittels des Umfüllapparates 10 ccm chemisch reinen Sauerstoff in den Apparat, pumpt mit der Töplerschen Pumpe die Gase in ein passendes kleines Rohr, welches man an Stelle von E bringt, und funkt dann unter Zusatz von Kalilauge das Gasgemisch längere Zeit. Zum Zweck der Spektraluntersuchung entfernt man das Glührohr vom Umfüllapparat und setzt an diesen direkt eine Plückersche Röhre mit Phosphorsäureanhydritrohr an.

Der Apparat wird erst sorgfältig luftleer gepumpt, wobei man das Spektralrohr stark mit einem Bunsenbrenner erhitzt und einen starken elektrischen Strom zwischen den Elektroden übergehen läßt. Die Richtung der Entladung wird alle drei Minuten umgekehrt, so daß beide Elektroden stark erhitzt werden. Das Erhitzen und Auspumpen wird so lange fortgesetzt, bis das Glas in hellem grünen Licht zu phosphoreszieren anfängt, oder bis die Entladung nicht länger mehr durchgeht.

Es ist manchmal sehr schwer, die letzten Spuren von Kohlensäure zu entfernen; es gelingt dieses durch Ausspülen mit kohlensäurefreier Luft. Wenn die Röhre ganz leer ist, wird die Verbindung mit der Luftpumpe abgestellt und das vorher von Sauerstoff befreite Gas mittels der Umfülleinrichtung langsam zuströmen gelassen, bis man ein gut sichtbares Spektrum bekommt. Die Röhre wird abgeschmolzen; der in der Phosphorsäureanhydritröhre enthaltene Gasrest kann durch Auspumpen wieder gewonnen werden.

Spuren von Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Quecksilberdampf werden von einer Aluminiumkathode, wenn man die Röhre einige Zeit benutzt, absorbiert.

Mit Vorteil kann man eine Elektrode aus Aluminium, die andere aus Platin machen. Die Aluminiumelektrode wird dann stets nach oben genommen und beim Gleichstrom mit der Kathode verbunden.

Aluminium gibt im Anfang Wasserstoff ab, man muß darum den Strom längere Zeit hindurchgehen lassen. Den Quecksilberdampf kann man mit Blattgold absorbieren oder nach Travers mit einer 20 cm langen, 1 cm weiten Röhre, die gefüllt ist mit Blattsilber, dann Schwefel, dann Jod, dann Schwefel, dann Blattsilber.

Bei der Entladung zerstäubtes Platin hat die Fähigkeit, Helium zu absorbieren, Aluminium tut das viel weniger. Aluminiumelektroden stellt man in der Weise her, daß man ein Stück Aluminium an einen Platindraht anschmilzt, durch Hinzubringen von einer Spur Gold wird dies sehr erleichtert; man kann das Aluminium auch anbohren und den Draht einstecken, so daß er fast durch das ganze Aluminiumstück geht.

Wichtig ist die Tatsache, daß sich nach Ramsay und Collie[1]) die Gase in bezug auf die Sichtbarkeit ihrer Spektren sehr verschieden verhalten:

10	Proz.	Helium sind in Wasserstoff kaum sichtbar,
0,001	„	Wasserstoff sind in Helium noch sichtbar,
0,01	„	Stickstoff sind in Helium fast unsichtbar,
10	„	Helium sind in Stickstoff schwierig zu erkennen,
0,06	„	Argon in Helium sind noch sichtbar,
25	„	Helium in Argon sind unsichtbar,
0,08	„	Stickstoff in Argon eben sichtbar,
37	„	Argon in Stickstoff kaum sichtbar,
2,3	„	Argon in Sauerstoff kaum unterscheidbar.

Es ist ferner sichtbar:

1	Tl.	Krypton in	7 900	Tln.	Luft,
1	„	„ „	1 250 000	„	Sauerstoff,
1	„	„ „	67	„	Wasserstoff,
1	„	„ „	7 150	„	Argon,
1	„	„ „	2 860 000	„	Helium.

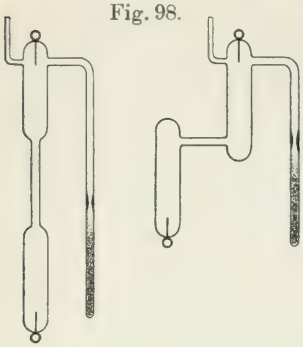
Diese Zahlen lehren, daß die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises außerordentlich verschieden ist.

Im Falle die Quantität des verfügbaren Gases sehr gering ist, ist es zweckmäßig, nach Henrich[2]) die Gesamtmenge der Gase

[1]) Proc. Roy. Soc **59**, 257.
[2]) B. B. 1908, S. 4201.

der Heliumgruppe in Spektralröhren zu füllen, wie sie Fig. 98 darstellen, die in dem Ansatzrohr eine 2 bis 3 cm lange Schicht von trockener Kokosnußkohle enthalten, so daß in denselben ein Druck von 30 bis 40 mm herrscht.

Fig. 98.



Man sieht dann beim Durchgang der Elektrizität zunächst das Argonspektrum, beim Kühlen der Kokosnußkohle erscheinen dann nacheinander die Spektren des Neons und Heliums.

Zum Zweck der Vergleichung kann man sich leicht mit Argon gefüllte Röhren aus der atmosphärischen Luft herstellen. Helium erhält man durch Erhitzen von gepulvertem Cleveit mit der doppelten Gewichtsmenge von Monokaliumsulfat in dem S. 12 dargestellten Apparat.

Emanation.

Die radioaktiven Elemente, Radium und Mesothorium, geben bei ihrem Zerfall Gase, die man Emanationen nennt. Die Radiumemanation ist genau untersucht[1]), man erhält sie, indem man, wenn es Lösungen sind, diese mit Luft schüttelt und diese dann in dem Fontaktoskop[2]) von C. Engler und H. Sieveking prüft.

Wasserstoff.

Vol.-Gew. 1,008, spez. Gew. 0,06965, Litergewicht 0,09004. Kritische Temperatur 240,8°, kritischer Druck 15. Kritische Temperatur 241°. Siedepunkt bei 1 Atm. —252,5°, spez. Gew. des flüssigen Wasserstoffs $s = 0{,}07$.

Nach Bunsen absorbiert ein Volumen Wasser bei Temperaturen zwischen 0 und 23,6° 0,0193 Wasserstoff.

Alkohol nimmt bei t^0

$$0{,}06925 - 0{,}0001487\,t + 0{,}000001\,t^2 \text{ Vol.}$$

Wasserstoff auf, bei 20° also 0,066676 Vol.

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie 8 [14], 1342 (1912).
[2]) Zu beziehen von Günther & Tegetmeyer, Braunschweig.

Wasserstoffgas läßt sich sehr scharf durch Verbrennung mit Sauerstoff bestimmen. Man verwendet entweder Luft oder Sauerstoff, den man in dem auf S. 106 beschriebenen Apparat entwickelt; sehr reinen Sauerstoff erhält man nach Bunsen, indem man in ein gewöhnliches Probierrohr einen Fingerhut voll getrocknetes chlorsaures Kali bringt und dann vor der Lampe zu einem kleinen Retortchen auszieht (Fig. 99). Man treibt zuerst die atmosphärische Luft durch eine rasche Sauerstoffentwickelung aus und leitet das Gas unmittelbar in das Eudiometer, indem man Sorge trägt, daß das Sauerstoffvolumen den drei- bis vierfachen Betrag des zu bestimmenden Wasserstoffs nicht übersteigt.

Fig. 99.

Der Wasserstoffgehalt beträgt $^2/_3$ des bei der Verbrennung verschwundenen Gasvolumens. Enthält das Gemenge zugleich absorbierbare Bestandteile, so werden diese erst absorbiert und das zurückbleibende Gas sodann zu Verbrennungsanalysen verwendet.

Durch die Anwesenheit von Stickstoff können erhebliche Fehler entstehen, wenn man bei der Verbrennung die Temperatur, bei welcher Salpetersäurebildung eintritt, nicht vermeidet. Man darf daher nie versäumen, im Falle man die Verbrennung durch Explosion ausgeführt hat, nach dem Versuche das Verhältnis des Stickstoffs zu dem verbrannten Knallgas zu berechnen. War dasselbe kleiner als 10:6, so muß die Analyse mit einem Zusatz von so viel Luft wiederholt werden, daß dieses oder ein größeres Verhältnis erreicht wird (siehe S. 101).

Ist dagegen die Wasserstoffmenge gegen das unverbrennliche Gas sehr gering, so fügt man so lange eine nicht gemessene Menge elektrolytisches Knallgas hinzu, bis die Grenze der vollständigen Verbrennlichkeit erreicht ist. Das Knallgas verschwindet bei der Verbrennung vollständig und braucht daher nicht genau gemessen zu werden.

An Stelle des Knallgases kann man auch eine genau gemessene Menge von chemisch reinem Wasserstoff verwenden, dem man einen Überschuß von Luft zumischt. Man muß dann die durch den zugesetzten Wasserstoff veranlaßte Kontraktion mit in Rechnung ziehen.

Man kann den Wasserstoff auch in einer Glasröhre, die mit Palladiummohr, oder nach dem Vorschlag Winklers mit Palladium-

asbest, nach dem Vorschlag von Jäger mit CuO gefüllt ist, verbrennen. Diese Verbrennungen haben den Vorzug, daß man den Wasserstoff aus einem Gemisch von Sumpfgas und Stickstoff allein verbrennen kann; man bezeichnet dies als fraktionierte Verbrennung.

1. Die fraktionierte Verbrennung.

Die Möglichkeit, Gasgemische durch fraktionierte Verbrennung voneinander zu trennen, ist zuerst von W. Henry beobachtet und für die Analyse derselben verwertet worden.

W. Henry[1]) gibt an, daß aus einem Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und Sauerstoff durch Überleiten desselben über auf 177° erhitzten Platinschwamm das Kohlenoxyd und der Wasserstoff durch Verbrennung entfernt werden können.

Da diese Reaktion nicht zu einer leicht zu handhabenden Methode ausgebildet wurde, so hat sie sich in der Gasanalyse keinerlei Eingang verschafft.

Beim Studium der Okklusion des Wasserstoffs durch Palladium ist es dem Verfasser dieses gelungen[2]), eine Methode auszuarbeiten, welche die fraktionierte Verbrennung des Wasserstoffs aus einem Gemisch von Sumpfgas und Stickstoff in kürzester Zeit bei Zimmertemperatur ermöglicht.

Es wurden folgende Bedingungen für die fraktionierte Verbrennung ermittelt:

1. Ein Gemisch von Wasserstoff mit überschüssigem Sauerstoff über oberflächlich oxydierten Palladiumschwamm (durch Erhitzen bis zur Rotglut und darauf folgendes langsames Abkühlen mit schwarzem Palladiumoxydul überzogen) geleitet, verbrennt vollständig. Die Reaktion beginnt bei Zimmertemperatur, es wird jedoch dabei so viel Wärme frei, daß das Palladium zum Glühen kommt und die Gase, falls sie in dem Verhältnis vorhanden sind, in welchem sie Knallgas bilden, explodieren.

2. Sumpfgas, mit Sauerstoff über Palladium geleitet, gibt bei Temperaturen bis 100° keine Verbrennung; dieselbe beginnt bei ungefähr 200°.

So gab ein Gemisch von 29,3 ccm Sumpfgas mit 70,6 ccm Sauerstoff, bei einer Temperatur von 200 bis 220° mehrere Male über Palladium geleitet, eine Kontraktion von 3 ccm.

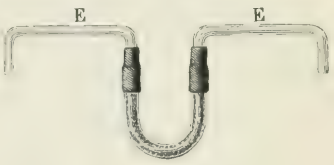
[1]) Annals of philosophy **25**, 428.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 1006.

3. Gemische von Wasserstoff, Sumpfgas und Sauerstoff in dem Verhältnis, wie es die Verbrennung fordert, mit Palladium zusammengebracht, verpuffen sehr häufig in der heftigsten Weise, so daß es mir nicht möglich war, durch Einschaltung kühlender Metalle unter Anwendung dünner, in Wasser stehender Röhren die Explosion mit Sicherheit zu vermeiden.

4. Aus Gemischen von Wasserstoff, Sumpfgas und Luft verbrennt auch, wenn Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist, bei gewöhnlicher Temperatur und bei äußerer Temperatur bis 100° beim Überleiten über Palladium nur der Wasserstoff, das Sumpfgas bleibt vollständig unangegriffen, vorausgesetzt, daß man nur dafür sorgt, daß das Palladium sich bei der Reaktion nicht zu sehr erwärmt.

Es tritt hierbei keine Explosion ein. Das Palladium braucht, wenn man das bei der Verbrennung gebildete Wasser von Zeit zu Zeit durch Erhitzen auf dem Deckel eines Platintiegels entfernt, nicht nach jedem Versuche regeneriert zu werden, sondern ist ohne weiteres für eine ganze Anzahl Verbrennungen brauchbar. Da das Palladium nur die vermittelnde Rolle spielt, so genügt eine sehr geringe Menge desselben. — Bei den folgenden Versuchen wurde $^1/_2$ g Metall in eine U-förmig gebogene Glasröhre, Fig. 100, gebracht, welche mittels zweier Kapillaren *E* zwischen eine Gasbürette und eine mit Wasser gefüllte Pipette gesteckt war; die U-förmige Röhre taucht zum Zweck der Abkühlung in ein Becherglas mit Wasser von Zimmertemperatur. Das Überführen der Gase geschah so langsam, daß das Metall entweder gar nicht oder nur sehr kurze Zeit an einigen Stellen zum Glühen kam. Ein einmaliges Durchführen des Gasgemisches durch das Palladium genügte gewöhnlich zur vollständigen Verbrennung. Siehe Tabelle auf nächster Seite.

Fig. 100.



Bei dem letzten Versuche stand das Palladiumrohr in 100° warmem Wasser.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man unter Anwendung von Luft in jedem Gasgemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff den ersteren durch fraktionierte Verbrennung bei etwa 100° bestimmen kann. Für Gemische, welche, wie alle Ver-

Zusammensetzung der Gasgemische			Gefundene Kontraktion	Aus der Kontraktion berechneter Wasserstoff
Wasserstoff	Sumpfgas	Luft		
1,5	12	85,1	2,3	1,5
3,	8,3	86,5	4,5	3
5,1	12,3	86	7,6	5
9,3	7,1	83,7	14,1	9,4
13.7	7,3	77,5	20,3	13,5
14,1	5,4	81,2	21,2	14,1
14,6	4,5	80,6	22,1	14,7
13,1	6	80,3	19,7	13,1

brennungs- oder Generatorgase, an sich große Quantitäten von Stickstoff enthalten, wird man ebensogut reinen Sauerstoff verwenden können.

Die fraktionierte Verbrennung des Wasserstoffs mit CuO.

Ed. Jäger[1]) hat gezeigt, daß man Wasserstoff und Kohlenoxydgas bei einer Temperatur von 250° mit Kupferoxyd fraktioniert verbrennen kann. Er tut dies in kleinen Röhrchen von 6 cm Länge und 9 mm äußerem Durchmesser aus Jenaer Glas, die genau so wie die Palladiumröhren eingeschaltet werden. Man verwendet dabei 3 g hirsekorngroßes Kupferoxyd, das für jede Verbrennung erneuert werden muß. Selbstverständlich kann man auch hier Quarzglasröhren verwenden und die Luft nach dem Vorschlag von Knorre mit Stickstoff, den man in einer Phosphorpipette erzeugt, verdrängen.

Bei der fraktionierten Verbrennung mittels Palladiumasbests, in einer Kapillare verfährt man nach Clemens Winkler in der Weise, daß man die Glasröhre so weit mittels einer kleinen Flamme erwärmt, bis sie eben anfängt, die Natriumfärbung des Glases zu zeigen, und dann das Gemisch von zu verbrennendem Gas und Sauerstoff ganz langsam darüberleitet.

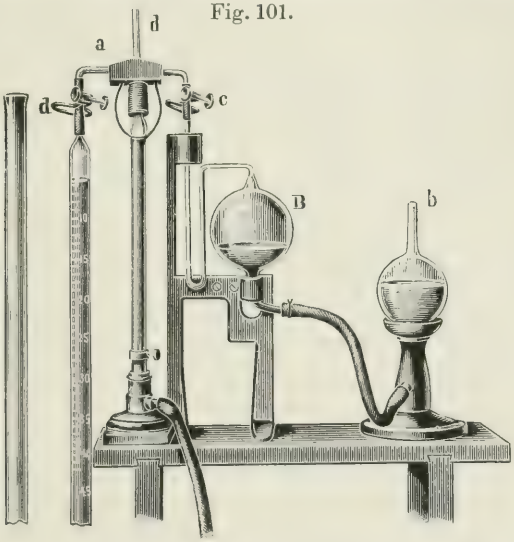
Unter keinen Umständen darf der Palladiumasbest dabei zum Glühen kommen, weil dann stets Methan mit verbrennt. Führt man die Verbrennung jedoch so, daß man etwa acht Minuten braucht, um 100 ccm Gas durchströmen zu lassen, so verbrennt nur Wasserstoff. Der Versuch verläuft ganz quantitativ, solange die Erhitzung 400° nicht wesentlich überschreitet und solange die Gase ganz langsam strömen.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 764.

Da es schwierig ist, bei direkter Erhitzung der Kapillarröhre, in welcher sich ein wenig Palladiumasbest befindet, ein Zuhochsteigen der Temperatur zu vermeiden, so bedient man sich zweckmäßig nach dem Vorschlag des Verfassers der in Fig. 101 abgebildeten Einrichtung.

Diese besteht aus einem Bunsenbrenner *c* mit verschiebbarer Hülse, an welcher ein starkes Stück Messing so befestigt ist, daß man es mit einer ganz kleinen Flamme erhitzen kann. Das Messingstück hat eine senkrechte Bohrung zum Einstecken eines Thermometers oder einer kurzen, unten geschlossenen Glasröhre *d* mit etwas Quecksilber und einem eingefeilten, oben offenen Längsschlitz. Man

Fig. 101.



schiebt beim Gebrauch das Messingstück so unter die Palladiumkapillare, daß diese in den Längsschlitz zu liegen kommt, und erhitzt, bis das Quecksilber im Glasröhrchen zum Sieden kommt.

Die Palladiumkapillare stellt man zweckmäßig in der Weise her, daß man ein gerades, etwa 12 cm langes Stück Kapillarröhre von 1 bis $1^1{}_2$ mm lichter Weite nimmt und in diese ein wenig Palladiumasbest bringt, den man vorher zwischen den Fingern zu einem etwa $^3{}_4$ mm dicken und 10 mm langen Röllchen ausgerollt hat. Durch Aufstoßen des Röhrchens kann man den Palladiumasbest leicht so verschieben, daß er in die Mitte der Röhre zu stehen kommt. Man schiebt dann von beiden Seiten des Röhrchens etwa 15 mm lange Stücke Platindraht ein und biegt die Enden so um,

daß die Kapillare als Verbindungsstück zwischen Bürette und Pipette benutzt werden kann.

In der Literatur befinden sich sehr voneinander abweichende Beobachtungen über die Genauigkeit, die bei der fraktionierten Verbrennung des Wasserstoffs neben Methan mit Palladiumasbest erreicht werden kann. Während Brunk einen hohen Grad von Genauigkeit erreicht hat, haben andere Forscher zu keinen übereinstimmenden Werten kommen können.

Ich habe eine große Anzahl von Versuchen angestellt, die gezeigt haben, daß es in der Tat möglich ist, Wasserstoff neben Methan und Äthan genau zu bestimmen, wenn man nur dafür sorgt, daß der Palladiumasbest nicht zum Glühen kommt und die Temperatur der Kapillare selbst nicht wesentlich höher als 400° ist. Man erreicht dies leicht, indem man die Kapillare in der oben beschriebenen Weise erhitzt und die zu verbrennenden Gase ganz langsam überführt. Um dies zu erreichen, braucht man für ein einmaliges Überführen von noch nicht 100 ccm Gasmischung etwa acht Minuten. Hält man diese Bedingung ängstlich ein, so gibt die fraktionierte Verbrennung mit Palladiumasbest in einer gewöhnlichen Glaskapillare sehr gut übereinstimmende Werte, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Nach einmaligem Durchtritt der Gase durch die Palladiumasbestkapillare war die Verbrennung gewöhnlich, nach dreimaligem Überführen in allen Fällen beendet.

Zusammensetzung des Gasgemisches			Gefundene Kontraktion	Aus der Kontraktion berechneter Wasserstoff
Wasserstoff	Methanhaltiges Gas	Luft		
10,9	50	30,0	16,6	11
		Sauerstoff		
9,1	49,2	25,5	13,6	9,1
28,2	31,5	49,0	42,3	28,2
26,7	30,4	48,6	39,9	26,6
27,2	30,0	49,3	40,8	27.1

Um leicht erkennen zu können, mit welcher Geschwindigkeit der Gasstrom sich bewegt, braucht man nur an das Rohr *b* der Pipette einen Gummischlauch zu stecken, der in etwas Wasser taucht; nach den austretenden Luftblasen kann man dann den Prozeß regulieren.

Außer durch Verbrennung läßt sich der Wasserstoff auch durch Absorption mit Palladium, Kalium und Natrium oder mittels

kolloidalem Palladium mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid und Natriumpikrat nach Paal, Amberger und Hartmann bestimmen.

2. Die Absorption des Wasserstoffs mit Palladium.

Vielfache Bemühungen, für den Wasserstoff eine absorptionometrische Trennungsmethode zu finden, führten den Verfasser dazu, die Bedingungen festzustellen, unter welchen es möglich ist, die bekannte, als Okklusion bezeichnete Eigenschaft des Palladiums, Wasserstoff bei 100° in großer Menge zu verdichten, zur quantitativen Trennung des Wasserstoffs von Sumpfgas und Stickstoff sowie noch einiger anderer Gase zu benutzen.

Was zunächst die rein chemischen Beziehungen anbelangt, welche zwischen dem Wasserstoff und Palladium bestehen, so hat mir eine große Anzahl von Versuchen gezeigt,

1. daß, wenn einerseits bekanntlich das Palladium die Eigenschaft hat, bei Gegenwart von Sauerstoff bei einer der Rotglut naheliegenden Temperatur, unter Änderung seiner metallisch silberweißen Farbe in eine schwarze, sich oberflächlich mit einer dünnen Oxydulhaut zu überziehen, andererseits das Palladiumoxydul bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff unter Freiwerden von Wärme zu verbrennen vermag, so daß das beigemengte oder reduzierte metallische Palladium die Temperatur erhält, bei welcher es große Massen von Wasserstoff durch Okklusion absorbieren kann;

2. daß der durch Okklusion aufgenommene Wasserstoff einerseits bei einer Temperatur von 100° im Vakuum, andererseits durch Überleiten von Luft bei gewöhnlicher Temperatur vollständig entfernt werden kann. Es wurde dies erwiesen, indem mit einer Töplerschen Luftpumpe bei starker Rotglut im Porzellanrohr aus dem in angegebener Weise behandelten Palladium, welches vorher durch Überleiten von trockenem Wasserstoff in einer glühenden Röhre und darauf folgendes langsames Abkühlen im Wasserstoffstrom möglichst mit Wasserstoff gesättigt war, keine Spur von Wasserstoff mehr erhalten werden konnte;

3. daß sich bei diesem Überleiten von Luft über Palladium, welches größere Mengen Wasserstoff okkludiert hat, durch die Verbrennung desselben die Temperatur des Metalles so hoch steigert, daß wieder Palladiumoxydul entsteht.

Während sich ein Gemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff vollständig indifferent verhält gegen rein metallisches Palladium, tritt dagegen beim Zusammenbringen mit Palladiumschwamm, welcher durch Erhitzen bis zum Glühen und darauf folgendes, nicht zu schnelles Abkühlen mit einer äußerst dünnen Oxydulhaut überzogen ist, sofort eine sehr starke Einwirkung ein, das Palladium erwärmt sich, der Wasserstoff verschwindet vollständig, vorausgesetzt, daß das Gas in genügende Berührung mit dem Palladium gebracht wird. Leitet man dann, nachdem die Reaktion vorüber ist, was man an der Abkühlung des Metalles leicht erkennen kann, Luft über das Palladium, so verbrennt der im Palladium befindliche Wasserstoff, es bildet sich wieder oberflächlich Palladiumoxydul, so daß das mit Luft regenerierte Palladium sofort zu einer folgenden Absorption verwendet werden kann, also ohne Anwendung irgendwelcher äußeren Wärmequelle mit einigen (2,5) Grammen in einem Glasrohr befindlichen Palladiumschwammes eine unbeschränkte Anzahl von Absorptionen gemacht werden können. Der Vorgang bei dieser Reaktion ist teils Verbrennung, teils Okklusion.

Abgesehen davon, daß das eben Gesagte jedoch nur gilt, wenn sich die Gase in gewissen Verhältnissen gemischt befinden, da natürlich die Bedingungen für die Regeneration des Palladiums nur vorhanden sind, wenn größere Mengen von Wasserstoff okkludiert wurden, was durch Zusatz von reinem Wasserstoff, den man sich in dem oben beschriebenen Apparat leicht herstellen kann (ähnlich wie bei der Verbrennungsanalyse Knallgas zugesetzt wird), leicht herbeigeführt werden könnte, versagt die Reaktion, in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, dennoch, wenn das zu untersuchende Gasgemisch noch gewisse andere Stoffe enthält, wie es bei den in der Praxis sich bietenden Analysen immer der Fall ist. Es handelt sich da um sehr komplizierte Gasgemische, aus welchen man vorher mit den entsprechenden Absorptionsmitteln die anderen Gase, Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd usw. entfernen muß.

Es ist nun sehr leicht und für die praktischen Bedürfnisse in mehr als ausreichender Weise genügend, in wenigen Minuten die oben angeführten Gase durch Absorption zu entfernen, so daß weniger als Zehntelprozente derselben in dem Gasrest noch enthalten sind; sehr schwer jedoch und unausführbar in kurzer

Zeit sind aber Spuren, weniger als Zehntel pro Mille, wegzuschaffen, da ja bekanntlich die Schnelligkeit der Absorption sich vermindert mit der Verdünnung des Gases. Da ferner die Absorptionsmittel zum Teil Gase abgeben, so die Lösungen des Kupferchlorürs, je nachdem dieselben sauer oder alkalisch sind, Salzsäure oder Ammoniak, so hat man es bei der Analyse, nach der Absorption der absorbierbaren Gase, immer zu tun mit einem Rest, bestehend aus Wasserstoff, Stickstoff und Sumpfgas und einer unbestimmbaren Menge von Kohlensäure, schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff, Dämpfen von Salzsäure oder Ammoniak. Dieser Gasrest verhält sich dann anders als das Gemisch der reinen Gase von Wasserstoff, Stickstoff und Sumpfgas; es tritt nämlich bei ganz wirksamem, mit einer minimalen Schicht Oxydul überzogenem Palladiumschwamm keine Erwärmung und keine Absorption ein.

Untersucht man das Verhalten der verschiedenen Gase neben Wasserstoff zum Palladiumoxydul enthaltenden Palladium, so findet man, daß sich Wasserstoff durch die beschriebene Reaktion ganz scharf trennen läßt:

1. von Sumpfgas und Stickstoff,
2. „ Äthylen „ „
3. „ Kohlensäure „ „

daß Wasserdämpfe und Spuren von Ammoniak nicht hindern, hingegen Kohlenoxyd, große Quantitäten von Benzoldämpfen, Alkoholdämpfen, Spuren von Salzsäure.

Der Grund dieses Verhaltens liegt einfach darin, daß die Affinität der letzteren Gase zum Sauerstoff des Palladiumoxyduls ebenso groß oder größer ist, als die des Wasserstoffs, so daß dieselben zuerst auf Kosten des Palladiumoxyduls verbrennen, und dann nicht genug Wärme entwickelt werden kann, um die Okklusion des Wasserstoffs zu ermöglichen. Da es sich bei dieser Reaktion um eine Verbrennung handelt, die zufälligerweise bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so glaube ich, daß man daraus schließen kann, daß es möglich sein muß, auch unter Zuhilfenahme anderer Metalloxyde bei anderen Temperaturen die genannten Gase zu trennen, wenn es nur gelingt, mittels geeigneter Thermostaten die Temperatur langsam und sicher zu steigern und durch Verdünnung der Metalloxyde mit Metallen im Inneren auf der äußeren Temperatur zu erhalten. Es würde sich möglicherweise dann die gesamte Gasanalyse mit einfachen

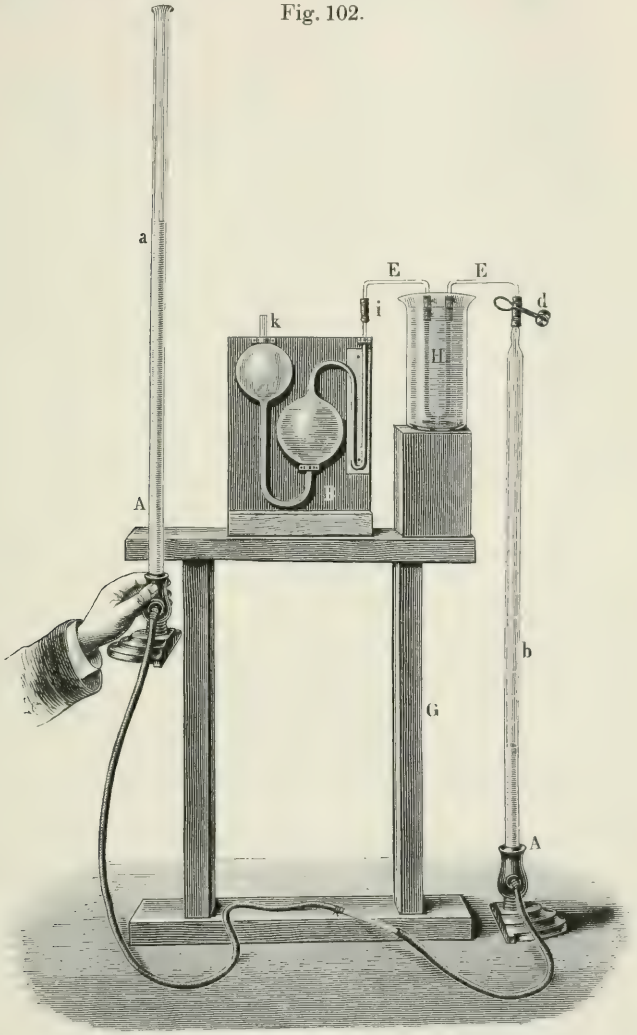
Apparaten vollständig durch fraktionierte Verbrennung ausführen lassen. Man erinnere sich hierbei an die bekannte Erscheinung bei schlecht geleiteten Elementaranalysen, daß teerige Produkte über schwach glühendes Kupferoxyd destillieren.

Ist bei der Palladiumreaktion neben Wasserstoff Sauerstoff vorhanden, so verbrennt dieser vollständig zu Wasser; es erstreckt sich aber auch die Verbrennung auf das Sumpfgas bei zu starker Erhitzung, bei Temperaturen, die nahe der Glühhitze liegen, die durch fehlerhafte Anordnung des Palladiums zu einer kugelförmigen Masse erreicht werden können, da dann die bei der Reaktion freiwerdende Wärme nur ungenügend durch Strahlung entfernt wird. Die Schwierigkeiten, welche durch die eben geschilderten Umstände für die Anwendung des Palladiums entstehen, werden mit Sicherheit vermieden, wenn man die absorbierbaren Gase möglichst entfernt, sich nur der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung bedient und zur Verbrennung der letzten Spuren von Kohlenoxyd, Ammoniak usw. etwas mehr Palladium, 4 bis 5 g, zur Anwendung bringt, welches man vorher auf dem Deckel eines Platintiegels in Portionen von 1 g bis nahe zum Glühen erhitzt hat, so daß es mit einer größeren Quantität Palladiumoxydul überzogen ist, als sich beim bloßen Überleiten von Luft bilden würde, bei der Reaktion selbst aber das Rohr mit dem Palladium in warmes Wasser von 90 bis 100° eintaucht. Das warme Wasser dient dann im Anfang dazu, um die zur Einleitung der Verbrennung der Gasreste nötige Temperatur zu geben, und später, um zu verhindern, daß die Temperatur im Inneren der Palladiumröhre durch die Reaktion zu hoch steigt.

Noch wirksamer als durch Glühen oberflächlich mit Palladiumoxydul überzogener Palladiumschwamm ist Palladiumschwarz. Man stellt es her, indem man eine 0,5proz. Lösung von $PdCl_2$ auf 80° erhitzt und dann mit einer 20proz. Lösung von NaOH neutralisiert. Hierauf setzt man die Hälfte der berechneten Menge Ameisensäure zu, macht so bald CO_2-Entwickelung sehr stark, deutlich alkalisch, setzt dann die doppelte Menge der zuerst zugesetzten Ameisensäure zu und macht schwach alkalisch. Das so ausgeschiedene Palladiumschwarz wird durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen. Dieses Palladiumschwarz, welches sich selbst bei Gegenwart von Salzsäuredämpfen reaktionsfähig erweist, ist entweder eine Sauerstoffverbindung des Palladiums,

oder ein Gemenge von metallischem Palladium mit Palladiumoxydul. — Unter Anwendung der im vorhergehenden beschriebenen Gasbürette und -pipette ist die Anordnung der Apparate für die

Fig. 102.



Reaktion die aus Fig. 102 zu ersehende. — *A* ist die durch die kapillaren Röhren *E* und das U-förmige, mit 4 g Palladiumschwamm gefüllte Rohr *H* (von 4 mm lichter Weite und 20 cm Gesamt-

länge) mittels kurzer Stücke Gummischlauch mit der Gaspipette *B* verbundene Gasbürette.

Die auf dem Bänkchen *G* stehende Gaspipette ist mit Wasser gefüllt und dient lediglich dazu, ein wiederholtes Überführen des zu untersuchenden Gases durch das Palladiumrohr zu ermöglichen.

Um nun den Wasserstoffgehalt eines Gasgemisches von Stickstoff, Wasserstoff und Sumpfgas zu bestimmen, aus welchem vorher alle anderen absorbierbaren Bestandteile möglichst entfernt sind, füllt man zuerst, nach dem Vorschlag von E. Graefe, das Palladiumrohr mit reiner Kohlensäure; man kann sich dazu der S. 107 gezeichneten Wasserstoffpipette bedienen, die man für diesen Zweck mit Marmor und verdünnter (17 proz.) Salzsäure füllt, um zu vermeiden, daß die im Palladiumrohr enthaltene geringe Menge Luft einen Fehler gibt. Hierauf mißt man das zu untersuchende Gas in der Bürette, verbindet dann dieselbe in der oben beschriebenen Weise mit der bis etwas unter *i* mit Wasser gefüllten Pipette, stellt das Rohr *H* in ein großes Becherglas mit warmem Wasser von ungefähr 90 bis 100° und treibt das Gas nach dem Öffnen des Quetschhahnes *d* durch Heben und Senken des Rohres *a* dreimal hin und her durch das Palladium. Hierauf ersetzt man das heiße Wasser durch solches von Zimmertemperatur und führt den Gasrest noch zweimal hin und her, um denselben vollständig abzukühlen. Es gelingt so mit Sicherheit, den Wasserstoff bis auf die letzte Spur zur Absorption zu bringen. Hierauf entfernt man die Pipette und spült mit 5 bis 10 ccm Kohlensäure den im Palladiumrohr enthaltenen Gasrest in die Meßbürette und entfernt nun mit einer Laugenpipette die zum Verdrängen verwendete Kohlensäure und liest dann ab. Das Palladium wird nach der Reaktion regeneriert, indem man zunächst durch Überleiten von Luft, wobei eine starke Erhitzung eintritt, etwaige tropfenförmige Feuchtigkeit wegschafft, so daß das Palladium sich als staubtrockener Körper leicht aus dem Rohr herausschütten läßt und dann, wie oben angegeben, durch Glühen auf dem Deckel eines Platintiegels oberflächlich oxydiert.

Der nach der Absorption des Wasserstoffs verbleibende Gasrest, bestehend aus Stickstoff und Sumpfgas, wird in der später beschriebenen Weise verbrannt.

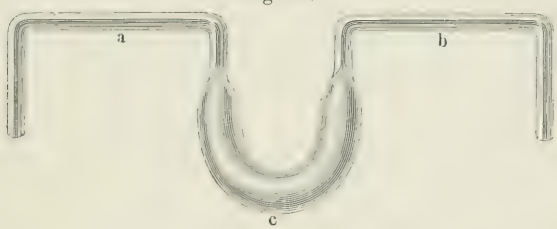
In geradezu überraschender Weise kann man mit den beschriebenen Apparaten die hierbei in Frage kommende chemische

Reaktion der Okklusion des Palladiums zeigen, wenn man die Bürette mit reinem Wasserstoff aus der Wasserstoffpipette füllt und mit der Pipette mit einem Glasrohr verbindet, von aus Fig. 103 ersichtlicher Form, in welchem $2^1/_2$ g Palladiumschwamm, welcher etwas Palladiumoxydul enthält, eingeschmolzen sind.

a und *b* sind kapillar, *c*, welches das Palladium enthält, ist ein etwa 5 mm weites Rohr.

Beim Überführen des Wasserstoffs nach der Pipette tritt sofort ohne äußere Wärmequelle unter starker Erwärmung des Palladiums Absorption ein, so daß nach sehr kurzer Zeit, in welcher man das Gas nur wenige Male hin und her durch das Palladium getrieben hat, aller Wasserstoff verschwunden ist. Leitet man dann mit einem einfachen Flaschenaspirator oder irgendwelcher anderen Saugvorrichtung Luft durch das Palladium, so

Fig. 103.



verbrennt der Sauerstoff, wobei man gewöhnlich das Palladium an einigen Stellen zum Glühen kommen sieht und das zur Reaktion notwendige Palladiumoxydul gebildet wird, worauf das Rohr zur Wiederholung des Versuches brauchbar ist.

Zur Beurteilung dieser Absorptionsmethode mögen nachfolgende Analysen dienen:

1. Die Analysen zweier zu verschiedenen Zeiten dargestellter Gasgemische von Stickstoff und Sumpfgas, die in der gebräuchlichen Weise aus essigsaurem Natron entwickelt und mittels Pd von dem bei der Darstellung immer auftretenden Wasserstoff befreit wurden. Die Gase enthielten vor der Absorption mit Pd 6,2 Proz. Wasserstoff. Die Analysen sind mit dem S. 58 beschriebenen Apparat zur exakten Gasanalyse über Quecksilber ausgeführt und zeigen, daß es in der Tat möglich ist, Sumpfgas vollständig mittels Palladium von einem etwaigen Wasserstoffgehalt zu befreien.

Der Stickstoffgehalt der Gase rührt von bei der Entwickelung derselben ungenügend ausgetriebener Luft her und ist für den Zweck der Analyse ohne Belang.

Die Verbrennungsanalysen ergaben folgende Werte:

I. Analyse.

Sumpfgas, berechnet aus Kontraktion . . . . . 52,45 ccm,
„ „ „ Kohlensäure . . . . . 52,3 „

II. Analyse.

Sumpfgas, berechnet aus Kontraktion . . . . . 50,25 ccm,
„ „ „ Kohlensäure . . . . . 50,1 „

Die Zahlen zeigen eine so genügende Übereinstimmung, daß die Gase als Gemische von Sumpfgas und Stickstoff angesehen werden müssen, in welchen keine irgend erheblichen Quantitäten von Wasserstoff mehr enthalten waren.

2. Die Analysen künstlicher Gemische von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff, welche nachfolgende Zahlen ergaben (das Sumpfgas war mit Pd von seinem H-Gehalt befreit):

27,2 ccm Sumpfgas und Stickstoff gemengt mit
47,5 „ Wasserstoff

nach der Behandlung mit Palladium

27,2 ccm.

27 ccm CH_4 + N gemengt mit 54,6 ccm H gaben nach der Behandlung mit Pd 27 ccm.

13,3 ccm CH_4 + N gemengt mit 41,6 ccm H gaben nach der Behandlung mit Pd 13,3 ccm.

3. Ein Dresdener Leuchtgas ergab in vier Analysen 50,7, 50,6 50,6, 50,6 Wasserstoff. Nach der Explosionsanalyse im Mittel mehrerer Analysen 50,5 ccm.

Als Beispiel für die Berechnung diene folgende Analyse eines Dresdener Leuchtgases vom 2. April 1879:

Die direkten Absorptionen ergaben

3,5 Proz. Kohlensäure,
4,2 „ schwere Kohlenwasserstoffe,
0,2 „ Sauerstoff,
10,6 „ Kohlenoxydgas.

Die Ablesung nach der Absorption mit Palladium ergab 51,5 ccm Volumenverminderung.

Der Luftinhalt des Palladiumrohres war 1,9 ccm, so daß also der Sauerstoffgehalt 0,4 ccm betrug.

Da diese Sauerstoffmenge bei der Reaktion verbrennt, so ist das gesuchte Volumen des Wasserstoffs

$$51{,}5 - 0{,}4 = 51{,}1 \text{ Proz.}$$

Von dem nach der Absorption des Wasserstoffs verbleibenden Gasrest von Sumpfgas und Stickstoff wurden 15 ccm in der Bürette abgemessen, das übrige zur Reserve in einer Pipette aufgehoben.

Zu den 15 ccm des Restes wurde durch Senken des Niveaurohres und Öffnen des Quetschhahnes zunächst eine beliebige Quantität Luft zugeführt, es waren 82,6 ccm, das so entstandene Gemisch wurde in die Explosionspipette gebracht und dann noch so viel Luft in der Bürette abgemessen, als voraussichtlich zur vollständigen Verbrennung des Gasrestes notwendig war, diese ebenfalls in die Explosionspipette geführt.

Auf die 15 ccm des Gasrestes von Sumpfgas und Stickstoff wurden 160 ccm Luft verwendet, also bei der zweiten Messung zu den 82,6 ccm noch 77,4 ccm genommen.

Die Gase wurden in der Pipette durch tüchtiges Schütteln wohl gemischt und explodiert.

Nach der Explosion wurde der Gasrest zur Absorption der gebildeten Kohlensäure in der Pipette mit Ätzkali übergeführt und dann gemessen.

Da die restierende Gasmenge zu groß war, so geschah die Messung in zwei beliebig großen Portionen.

Es ergab sich:

1. Messung	97,5 ccm
2. „	38,0 „
Gesamtvolumen nach Explosion	135,5 ccm

Die Kontraktion war also:

$$160 \text{ ccm} + 15 \text{ ccm} - 135{,}5 \text{ ccm} = 39{,}5 \text{ ccm}$$

entsprechend 13,2 ccm Sumpfgas.

Da der Inhalt des Palladiumrohres 1,9 ccm, das Volumen des Gesamtrestes von Sumpfgas und Stickstoff 30,4 ccm beträgt, so ergibt sich die Gesamtmenge des Sumpfgases aus der Gleichung:

$$15 : 30{,}4 + 1{,}9 = 13{,}2 : x = 28{,}42 \text{ Proz. Sumpfgas.}$$

Der Stickstoff berechnet sich aus der Differenz der Summe aller Bestandteile mit Hundert zu 2 Proz., so daß die Zusammensetzung des Gases die folgende ist:

3,5	Proz.	Kohlensäure,
4,2	„	schwere Kohlenwasserstoffe,
0,2	„	Sauerstoff,
10,6	„	Kohlenoxyd,
51,1	„	Wasserstoff,
28,4	„	Sumpfgas,
2	„	Stickstoff.

3. Die Absorption des Wasserstoffs mittels Kalium und Natrium.

Jacquelain[1]) hat die Eigenschaft des Kaliums, Wasserstoff zu absorbieren, benutzt zur Scheidung von Wasserstoff, Sumpfgas und Äthylen.

Kalium und Natrium können im Wasserstoffgas geschmolzen werden, ohne Wasserstoff zu absorbieren. Die Absorption beginnt bei 200° und erreicht bei Temperaturen zwischen 300 und 400° ihr Maximum, es bilden sich dann Silberamalgam ähnliche Körper, Wasserstoffkalium und Wasserstoffnatrium. Diese Verbindungen können ohne Zersetzung im Vakuum geschmolzen werden, über 200° im Vakuum erhitzt geben sie Wasserstoff ab. Bei 430° ist die Zersetzung im Vakuum eine vollständige.

Kalium absorbiert nach Troost und Hautefeuille 124,4 Vol. Wasserstoff. Natrium hingegen 23,8 Vol. Bei 421° hört die Absorption auf, falls man nicht den Wasserstoff unter Druck einleitet.

Diese Wasserstoffverbindungen werden durch Quecksilber unter Bildung von Kalium- bzw. Natriumamalgam unter Wasserstoffentwickelung zerlegt. Die Amalgame haben die Eigenschaft, Wasserstoff zu absorbieren, nicht mehr.

Verfasser hat sich vielfältig mit dem Gegenstande beschäftigt und versucht, eine handliche Methode herauszubilden.

Da Quecksilber mit Natrium ein festes Amalgam gibt und dabei den Wasserstoff aus seiner Verbindung wieder frei macht, Petroleum bei Temperaturen von 400° sich schon zu zersetzen anfängt, so ist man in der unangenehmen Lage, keine Sperr-

[1]) Ann. Chim. Phys. **74**, 203.

flüssigkeit verwenden zu können, um Gase ohne Rest aus einem Apparat in den anderen zu verdrängen.

Verfasser hat versucht, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Legierung des Kaliums und Natriums in einer doppelten Gaspipette selbst als Sperrflüssigkeit zu verwenden, ist aber schließlich doch zu der Überzeugung gekommen, daß die Schwierigkeit, die darin liegt, daß die geringste Spur von Sauerstoff oder Wasserdampf durch Bildung von Kalium- und Natriumoxyd eine Verstopfung der Kapillaren veranlaßt, diese Methode unbrauchbar erscheinen läßt.

Sehr bequem kann man das Natrium zur Wasserstoffabsorption verwenden, wenn man sich zur Beförderung der Gase einer kleinen Töplerschen Luftpumpe bedient, von der Form, wie dieselbe vom Verfasser[1]) für die Elementaranalyse verwendet worden ist.

4. Die Absorption des Wasserstoffs mit Palladiumsol.

Paal und Hartmann[2]) haben gezeigt, daß eine mit pikrinsaurem Natron versetzte Lösung von Palladiumsol Wasserstoff zu absorbieren vermag.

Die Absorption des Wasserstoffs mittels der Paalschen Methode mit kolloidalem Palladium leidet an dem Übelstand, daß die Lösung sehr stark schäumt, so daß man nach erfolgter Absorption des Wasserstoffs sehr lange warten muß, bis aller Schaum vergangen ist, ehe man den Gasrest zur Messung in die Bürette überführen kann. Es hat sich ferner gezeigt, daß die nach Paal und Hartmann hergestellte Absorptionsflüssigkeit beim Stehen selbst im Dunkeln nach und nach an ihrer Absorptionskraft verliert, indem das Palladiumsol sich wahrscheinlich in gewöhnliches Palladium umwandelt.

Nach den Versuchen von P. Petschek[3]) absorbierte eine frisch bereitete Lösung von 2,74 g Natriumpikrat und 2,44 g Kallesches Palladiumsol in 130 ccm Wasser in einer Viertelstunde:

pro Kubikzentimeter	21,2 ccm	Wasserstoff,
nach 79 Tagen	16,2 „	„
nach einem Jahr	1,6 „	„

[1]) Fresenius, Zeitschrift **17**, 409.
[2]) Berichte 1910, S. 243.
[3]) P. Petschek, Studien über Gase. Dissertation der Technischen Hochschule zu Dresden.

Es zeigte sich ferner, daß eine nach der Vorschrift von Paal und Hartmann bereitete Lösung mit Quecksilber zusammengebracht werden kann, ohne sich in ihrem Wirkungswert zu verändern. Es ist darum zweckmäßig, nicht größere Quantitäten der Absorptionsflüssigkeit auf Vorrat herzustellen, sondern kurz vor dem Versuch die Reagenzien zusammenzumischen und frisch zu verwenden.

Den beim Schütteln der Palladiumlösung entstehenden Schaum kann man dadurch zerstören, daß man zwischen die Kugel und die Kapillare der Absorptionspipette ein 2 cm langes und etwa 7 cm im Lichten weites Stück Glasrohr einschmilzt und in dieses ein Stück engmaschiges Platindrahtnetz einsetzt. Beim langsamen Durchleiten des Schaumes durch das Netz verschwindet dann derselbe. Das beste und einfachste Mittel, den Schaum wegzubringen, besteht jedoch darin, daß man etwa $^1/_4$ ccm Alkohol durch die Kapillare der Pipette zutreten läßt, wodurch der Schaum augenblicklich zerstört wird. Eine mit Alkohol versetzte Palladiumlösung kann später nicht mehr zur Absorption benutzt werden, da der Alkohol die Wirkung beeinträchtigt. Es muß die letzte Spur von Alkohol nachträglich aus der verwendeten Pipette ausgewaschen werden. Die Gegenwart von Sauerstoff in den Gasen, aus denen mit Palladium der Wasserstoff absorbiert werden soll, ist unbedingt zu vermeiden, da ein kleiner Teil des Sauerstoffs ebenfalls verschwindet, eine vollständige Sauerstoffabsorption aber nicht erreicht wird. Zur Absorption des Sauerstoffs verwendet man besser keinen Phosphor, da dessen Dämpfe das Palladium beeinträchtigen.

Die Absorption des Wasserstoffs kann ganz wesentlich beschleunigt werden, wenn man die Lösung etwas erwärmt und etwa blutwarm anwendet.

Eine blutwarme Palladiumlösung absorbiert in drei Minuten pro Kubikzentimeter 29 ccm Wasserstoff; man wird daher den zulässigen Absorptionswert zu 7,2 setzen können.

Meiner Erfahrung nach arbeitet man am besten in der Weise, daß man eine Lösung des Palladiumsols verwendet, die nicht längere Zeit gestanden hat. Ich bringe 0,282 g kolloidales Palladium von Kalle mit 5 ccm destilliertem Wasser zusammen, lasse 24 Stunden stehen und mische dann die so entstandene Lösung mit 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von pikrinsaurem Natrium.

Die so entstandenen 15 ccm Lösung vermögen aus reinem Wasserstoff 432 ccm schnell zu absorbieren, haben also einen zulässigen Absorptionswert von 108 ccm.

Man kann das Reagens weitgehend ausnutzen, wenn man nicht die Gesamtmenge der zu verwendenden Palladiumlösung auf einmal benutzt, sondern zuerst nur die Hälfte verwendet und mit dieser so viel absorbiert, als sie schnell zu absorbieren vermag, dann das Gas in die Bürette zurückführt, das Reagens entleert und mit einer zweiten Quantität des Reagens die Absorption zu Ende führt.

Es ist uns nicht gelungen, nach den von Paal mitgeteilten Vorschriften ein wirksames Palladiumsol herzustellen.

Stickoxydul, N_2O.

Spez. Gew. 1,5208, Litergewicht 1,9660. Kritische Temperatur + 36,5, kritischer Druck 71,9 Atm. Siedepunkt bei 1 Atm. — 89,8°, s des flüssigen Gases 0,9105. Schmelzpunkt 100°. Stickoxydul löst sich nach Carius beträchtlich in Wasser.

1 Vol. Wasser löst bei 0,76 Druck und 20° 0,670 Vol.

Der Absorptionskoeffizient ist

$$1{,}30521 - 0{,}0453620\,t + 0{,}0006843\,t^2;$$

für Alkohol ist er

$$4{,}17805 - 0{,}069816\,t + 0{,}000609\,t^2.$$

1 Vol. Alkohol nimmt bei 20° 3,0253 Vol. N_2O auf.

Das Stickoxydulgas wird nach dem Vorschlage von Bunsen durch Verbrennung von Wasserstoff und eventuell Knallgas bestimmt, wobei das N_2O in Wasser und Stickstoff zerfällt. Da diese Methode eine rein volumetrische ist, so liegt es in der Natur der Sache, daß Gasquantitäten von Stickoxydul, welche weniger als etwa Fünftelprozente eines Gemisches betragen, nicht mehr nachgewiesen werden können.

In der Literatur findet sich an verschiedenen Stellen die Ansicht ausgesprochen, daß diese Methode wegen Nebenreaktionen nicht ganz scharf sei.

Verfasser hat die Methode einer experimentellen Prüfung[1]) unterworfen und gefunden, daß die Resultate durchaus befriedi-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882, S. 903.

gend sind, wenn der Wasserstoffgehalt das Zwei- bis Dreifache des Stickoxydulgases beträgt und der Knallgaszusatz so bemessen ist, daß auf 100 Vol. nicht brennbares Gas zwischen 26 und 64 Vol. brennbares kommen. Die Verbrennung wird in der Explosionspipette ausgeführt. Die entstehende Volumenverminderung ist gleich dem Volumen des Stickoxydulgases.

2 Vol. N_2O sind gebildet aus 2 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff und brauchen zur Verbrennung 2 Vol. Wasserstoff. Nach der Verbrennung sind verschwunden der Wasserstoff und der Sauerstoff, hingegen ist der Stickstoff frei geworden; es ist also die Kontraktion gleich dem gesuchten Volumen des Stickoxyduls.

Cl. Winkler[1]) hat vorgeschlagen, das Stickoxydulgas zu bestimmen, indem man es durch eine Kapillare leitet, in welcher ein Palladiumdraht elektrisch zum Glühen gebracht wird, wobei sich das Volumen um die Hälfte vermehrt.

$$N_2O = 2N + O$$
$$2\,\text{Vol.} = 2\,\text{Vol.} + 1\,\text{Vol.}$$

Diese Methode ist jedoch weniger scharf, da die Kontraktion dabei nur die Hälfte vom Volumen des Stickoxydulgases beträgt, während dieselbe bei der Verbrennung so groß ist, wie das Volumen des N_2O.

F. Heymann hat nachgewiesen, daß die Verbrennung des Stickoxydulgases mit Wasserstoff bei der Bestimmung kleiner Quantitäten versagt, daß man es aber durch Explosion mit Knallgas vollständig in seine Bestandteile zerlegen kann.

Die Volumenzunahme ist halb so groß als die Volumenvermehrung durch die Explosion.

Eigentliche chemische Absorptionsmittel für Stickoxydulgas existieren nicht.

Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure absorbieren aus einem Gasgemisch mit wenig Stickoxydul nur ganz wenig dieses Gases; man kann es daher mit diesen Reagenzien von Untersalpetersäure und salpetriger Säure trennen. Kalilauge 1 : 10 absorbiert bei Überschuß von Sauerstoff alle Oxydationsstufen des Stickstoffs außer N_2O.

Wegen der großen Löslichkeit des Stickoxydulgases muß eine Berührung des zu untersuchenden Gases mit wässerigen Flüssigkeiten möglichst vermieden werden.

[1]) Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, S. 427.

Kleine Quantitäten bestimmt man in der Weise, daß man das Gas durch fraktionierte Kondensation in dem S. 120, Fig. 86 angegebenen Apparat erst konzentriert und dann analysiert.

Stickoxydgas.

Spez. Gew. 1,0367, Litergewicht 1,3402. Kritische Temperatur — 96, kritischer Druck 64. Siedepunkt bei 1 Atm. — 150,2°, Gefrierpunkt — 167°. s des flüssigen Gases bei kritischer Temperatur 1,039.

Der Absorptionskoeffizient ist nach Carius für Temperaturen zwischen 0 und 25°:

$$0{,}31606 - 0{,}003487\,t + 0{,}00004\,t^2$$

für Alkohol.

Nach Oskar Lubarsch[1]) zeigt das Stickoxydgas gegen Schwefelsäure von verschiedener Konzentration die folgenden Löslichkeitsverhältnisse:

1.	100 Vol.-Tle.	H_2SO_4	absorbieren	3,5 Vol.	NO
2.	100 „	$(H_2SO_4 + 2{,}5\,H_2O)$	„	1,7 „	„
3.	100 „	$(H_2SO_4 + 6{,}5\,H_2O)$	„	2 „	„
4.	100 „	$(H_2SO_4 + 9\,H_2O)$	„	2,7 „	„
5.	100 „	$(H_2SO_4 + 17\,H_2O)$	„	4,5 „	„
6.	100 „	Wasser	„	7,2 „	„

In den betreffenden, unter 2. bis 5. aufgeführten Säuren sind enthalten:

2.	68,5 Proz.	. . . . .	H_2SO_4
3.	45,5 „	. . . . .	„
4.	37,7 „	. . . . .	„
5.	24,3 „	. . . . .	„

In vorstehenden Mischungen kommen bzw. 2,5, 6,5, 9 und 17 Äquivalente Wasser auf 1 Äquivalent H_2SO_4 (konzentriert).

Durch Verbrennung mit Wasserstoff kann das Stickoxyd nicht bestimmt werden, da nach den Untersuchungen von Bunsen die Verbrennung keine vollständige ist, sondern selbst bei heftigen Explosionen unvollständige Verbrennung zu Stickoxydulgas auftritt.

Das Stickoxyd wird bestimmt durch Absorption mit Eisenoxydulsalzlösung, die man in einer zusammengesetzten Absorptionspipette anwendet.

1 Tl. Eisenvitriol wird in 2 Tln. Wasser gelöst.

[1]) Oskar Lubarschs Inaug.-Diss. 1886: „Über ein neues Nitrometer und die Löslichkeit des Stickoxyds in H_2SO_4".

Der analytische Absorptionswert ist 3.

1 ccm einer gesättigten Lösung von Eisenchlorür hat einen zulässigen Absorptionswert von 22; sie muß schwach sauer sein, da sie sonst schäumt. Kohlensäure muß vorher mit Natronlauge entfernt sein, da die Lösung dieselbe absorbiert.

Das Stickoxydgas ist vom Eisenoxydulsalz nur locker gebunden. Nach C. v. Knorre[1]) absorbiert man NO mit einer Lösung, die man erhält, wenn man 5 Vol. einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat mit 1 Vol. konzentrierte Schwefelsäure mischt.

E. Dievers[2]) empfiehlt für den gleichen Zweck eine konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Natron oder Kali, die man durch etwas Alkali alkalisch gemacht hat. Durch die Absorption bildet sich Hyponitrososulfat, $Na_2N_2O_2SO_3$.

Kali- und Natronlauge absorbieren Stickoxydgas nicht.

Man kann in einem Gasstrom enthaltenes Stickoxyd bestimmen, indem man dasselbe durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali leitet. Dabei findet folgende Reaktion statt:

$$10\,NO + 6\,KMnO_4 + 9\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 6\,MnSO_4 + 10\,HNO_3 + 4\,H_2O.$$

Nach Fischer und Mura[3]) kann man Stickoxyd von Ozon trennen, wenn man die Gase durch flüssige Luft leitet. Ozon wird gelöst, Stickoxyd scheidet sich als blaue Flocken ab.

Nach Busch[4]) kann man NO mit einem Gemisch von Schwefelsäure und 30 Proz. H_2O_2 absorbieren.

Baudisch und Klinger[5]) wollen NO, wenn es in einem sauerstofffreiem Gase enthalten ist, dadurch bestimmen, daß sie es bei Gegenwart von Ätzkalistangen in einer Pipette mit Luft zusammenbringen. Es entsteht dann nur KNO_2. $^4/_5$ der so entstandenen Kontraktion entspricht dem Volumen des NO. Bei schneller Arbeit soll kein NO_2 entstehen.

Salpetrige Säure.

Das beste Absorptionsmittel für salpetrige Säure ist konzentrierte Schwefelsäure von wenigstens 1,702 spez. Gew., die bei 0° am besten absorbiert.

[1]) Chem. Ind. 1902.
[2]) Journ. Sc. Coll. Imp. Univ. Tokyo, Vol. XI, Pt. I, p. 11.
[3]) Ber. 1906, S. 2556.
[4]) Ber. 1909, S. 1040.
[5]) Ber. 1912, S. 3231.

Die salpetrige Säure wird ferner von alkalischer Flüssigkeit leicht absorbiert unter Bildung von salpetrigsaurem Salz.

Unter Anwendung von Kongorot als Indikator läßt sie sich titrieren.

Übermangansaures Kalium absorbiert sie unter Bildung von Salpetersäure.

Bei Gegenwart von Schwefelsäure verläuft der Prozeß nach folgender Gleichung:

$$5\,N_2O_3 + 4\,KMnO_4 + 6\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 10\,HNO_3 + H_2O.$$

Untersalpetersäure.

Die Untersalpetersäure wird lebhaft von alkalischen Flüssigkeiten und von Schwefelsäure absorbiert.

Durch übermangansaures Kali wird sie in Salpetersäure übergeführt:

$$10\,NO_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,H_2O = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,HNO_3.$$

Spuren von Stickoxyden lassen sich durch ihre Absorptionsspektren nach E. Warburg[1]) und G. Leithäuser im Ultrarot nachweisen.

Ammoniak.

Spez. Gew. 0,5883, Litergewicht 0,7606. Schmelzp. — 77,7°, Siedep. — 32,5°, s des flüssigen Ammoniaks bei 0° = 0,6341. Kritische Temperatur 131°.

1 Vol. Wasser absorbiert nach Bunsen:

bei 700 mm und 0°	1114
bei 20°	645,2
bei 800 mm und 0°	1128
bei 20°	701,7

Alkohol und Äther absorbieren beträchtlich. Als Absorptionsmittel bedient man sich gemessener Quantitäten verdünnter Säuren, Salzsäure oder Schwefelsäure; durch Zurücktitrieren mit reinem Alkali bestimmt man die vorhandene Menge.

Ist eine direkte Bestimmung nicht möglich, wie dies z. B. bei stark teerhaltigen Gasen vorkommen kann, so kann man das in Schwefelsäure aufgefangene Ammoniakgas im Azotometer von Knoop in Stickstoff überführen und diesen messen.

Diese einfache und sehr genaue Resultate liefernde Methode ist von Wolf, Dietrich, P. Wagner, F. Soxhlet wiederholt be-

[1]) Ann. d. Phys. 1909, S. 313.

arbeitet worden[1]). Sie beruht auf der Einwirkung von überschüssigen unterbromigsauren Alkalien auf Ammonsalze, wodurch aller Stickstoff frei wird:

$$3\,NaBrO + 2\,NH_3 = 2\,N + 3\,H_2O + 3\,NaBr.$$

Ist Harnstoff vorhanden, so wird dessen Stickstoff ebenfalls frei.

Der zu ihrer Ausführung erforderliche Apparat ist S. 53 ausführlich beschrieben.

Bei der Ausführung von Analysen ermittelt man zunächst mit einer Normal-Chlorammoniumlösung, wieviel Stickstoff unter den Versuchsbedingungen des Apparates wirklich entwickelt wird, und bringt hierauf in einem zweiten Versuche die zu untersuchende Flüssigkeit in den Gasentbindungsapparat.

Entsprechend der Differenz zwischen dem gefundenen Werte und dem der Theorie entsprechenden Werte der Normal-Chlorammoniumlösung wird dann das im zweiten Versuche ermittelte Resultat umgerechnet.

Methylamin, $\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}N$.

Spez. Gew. 1,13.

1 Vol. Wasser absorbiert bei 12° . . . . 1040 Vol.
1 „ „ „ „ 25° . . . . 955 „

Es verdichtet sich etwas unter 0°.

Methylamin wird durch Säuren absorbiert.

Kohlensäure.

Spez. Gew. 1,51968, Litergewicht 1,96633. Kritische Temperatur 31, kritischer Druck 77. Siedepunkt bei 1 Atm. Druck — 79°. Schmelzpunkt — 57°.

Nach Bunsen und Pauli löst sich Kohlensäure in 1 Vol. Wasser: $1{,}7967 - 0{,}07761\,t + 0{,}0016424\,t^2$.

1 ccm H_2SO_4 ($s = 1{,}78$) löst bei 14° C und 816,4 mm Druck 1,16 ccm CO_2.

Zur Absorption der Kohlensäure verwendet man entweder Kalihydrat oder Barythydrat.

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse, S. 681 u. 715.

Bei volumetrischen Bestimmungen bedient man sich einer Auflösung von einem Gewichtsteile käuflichem Ätzkali in zwei Gewichtsteilen Wasser. Zulässiger Absorptionswert 40 ccm CO_2.

Man wendet diese Auflösung in der einfachen Pipette für feste und flüssige Absorptionsmittel (Fig. 29) an, indem man den zylindrischen Teil *b* derselben mit ganz kurzen Röllchen eines eisernen Drahtnetzes von 1 bis 2 mm Maschenweite dicht anfüllt. (Röllchen 1 bis 2 cm lang, etwa 5 mm dick und festgerollt.)

Zur vollständigen Absorption der Kohlensäure genügt bei niederen Kohlensäuregehalten ein einfaches einmaliges Überführen in die Pipette. Die ganze Handhabung bedarf noch nicht einer Minute Zeit.

Da eine $33^1/_3$ proz. Kalilauge eine sehr zähe Flüssigkeit ist, so bleibt beim Überführen des Gases an den Drahtnetzen so viel Reagens hängen, daß einerseits eine sofortige Absorption der Kohlensäure eintritt, andererseits aber auch die gleichzeitige Absorption des Sauerstoffs, herrührend von der Oxydation des Eisens, ausgeschlossen ist, da die Drahtnetze durch die Lauge vollständig vor der Einwirkung der Luft geschützt werden, wovon ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe.

Die Drahtnetze bieten ferner den Vorteil, daß sie erwärmte Gase sofort auf die Zimmertemperatur abzukühlen vermögen, so daß man die Absorption der bei der Verbrennung des Sumpfgases (siehe später) gebildeten Kohlensäure auch ganz zweckmäßig in der Kohlensäurepipette vornehmen kann.

Kleine Quantitäten von Kohlensäure werden zweckmäßig in einem Absorptionsapparat mit Barythydratlösung absorbiert und mit einer Oxalsäurelösung titriert.

Nach Dennstedt kann man ein Gemisch von SO_2, NO, $O.CO_2$, H_2O, Cl, Br, SO_2 durch schwaches Erhitzen mit PbO_2 von $SO_2.NO.Cl$ und Br befreien.

Kohlenoxyd.

Spez. Gew. 0,9673, Litergewicht 1,2505. Kritische Temperatur — 141,1, kritischer Druck 35,9 Atm. Siedepunkt unter 1 Atm. Druck — 190°. Gefrierp. — 207° und beim Siedep. 0,7928. Schmelzp. — 207° und beim Siedepunkt 0,7928.

1 Vol. Wasser löst nach Bunsen

$$0{,}032874 - 0{,}00081632\,t + 0{,}00001642\,t^2 \text{ Vol. CO},$$

bei 20° also 0,023 12.

Alkohol löst zwischen 0 und 25°

0,20443 Vol. CO

nach Carius.

Zur Absorption des Kohlenoxyds bedient man sich entweder der ammoniakalischen oder der salzsauren Lösung des Kupferchlorürs.

Die salzsaure Kupferchlorürlösung bereitet man nach der Vorschrift von Winkler, indem man 86 g Kupferasche mit 17 g Kupferpulver, welches man durch Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff dargestellt hat, langsam und unter Umschütteln in 1086 g Chlorwasserstoffsäure von 16° B = 1,124 spez. Gew. einträgt, sodann in die Flüssigkeit eine vom Boden bis zum Hals der Aufbewahrungsflasche reichende Spirale von Kupferdraht einstellt und das Gefäß mit einem weichen Kautschukstopfen verschließt. Die anfänglich dunkle Lösung wird beim Stehen vollkommen farblos, färbt sich aber in Berührung mit Luft unter Bildung von etwas Kupferchlorid wieder dunkelbraun.

Zulässiger Absorptionswert 4 ccm Kohlenoxyd.

Die ammoniakalische Lösung des Kupferchlorürs bereitet man, beispielsweise in Quantität von 200 ccm, indem man 10,3 g Kupferoxyd in 100 bis 200 ccm konzentrierter roher Salzsäure löst und dann in einem mit Kupferdraht oder Kupferdrahtnetz möglichst erfüllten Kolben von passender Größe zum Zwecke der Reduktion des Kupferchlorids zu Kupferchlorür so lange wohl verschlossen stehen läßt, bis die Lösung vollkommen farblos ist. Die so hergestellte klare, salzsaure Lösung gießt man hierauf, um das gebildete Kupferchlorür auszufällen, in ein großes Becherglas mit Wasser von $1^1/_2$ bis 2 Liter Inhalt und dekantiert nach dem Absetzenlassen des Niederschlages die obenstehende verdünnte Salzsäure möglichst ab, spült dann das Kupferchlorür mit etwa 100 bis 150 ccm destilliertem Wasser in eine Kochflasche von etwa 250 ccm Inhalt und leitet nun in diese immer noch schwach saure Flüssigkeit so lange Ammoniak, bis das Kupferchlorür fast vollständig gelöst ist. Da die Tension sehr konzentrierter Ammoniaklösungen die Absorption erschwert, so ist es zweckmäßig, nicht mehr Ammoniak als eben nötig zu verwenden. Man tut gut, den oxydierenden Einfluß der Luft während des Einleitens auszuschließen und erreicht dies, indem man die Flasche, welche das zu lösende Kupferchlorür enthält, mit einem doppelt durchbohrten Kork verschließt,

durch dessen eine Bohrung die Gasentbindungsröhre des Ammoniakentwickelungskolbens geht, in dessen anderer Bohrung aber ein doppelt gebogenes Rohr steckt, welches in etwas Quecksilber taucht.

Verwendet man zur Ammoniakentwickelung einen Kochkolben mit Trichterrohr, so kann man durch dieses die Apparate mit Wasserstoff füllen und so die Luft vollständig ausschließen. Zur Ammoniakentwickelung benutzt man etwa 200 ccm einer konzentrierten Ammoniakflüssigkeit von 0,9 spez. Gew.

Die so erhaltene Lösung des Kupferchlorürs wird durch Zusatz von Wasser auf 200 ccm verdünnt und enthält natürlich, da die Salzsäure nicht durch Auswaschen entfernt wurde, neben Kupferchlorür etwas Salmiak. 100 ccm enthalten 7,3 CuCl.

Zulässiger Absorptionswert dieser Lösung 6 ccm Kohlenoxyd.

Verdünntere Lösungen von Kupferchlorür anzuwenden, ist durchaus unzweckmäßig.

Eine bequeme Methode für die Darstellung der ammoniakalischen Lösung des Kupferchlorürs besteht darin, daß man etwa 1 Liter der nach Winklers Vorschrift dargestellten salzsauren Lösung in etwa 5 Liter Wasser gießt und den so entstandenen Niederschlag in einen etwa 320 ccm fassenden Stöpselzylinder füllt, an dem man vorher eine Marke angebracht hat, die angibt, bis zu welcher Höhe der Zylinder 62 ccm faßt. Nach etwa 2 Stunden zieht man mittels eines Hebers allen Niederschlag und Flüssigkeit, der über der 62 ccm-Marke steht, ab und gießt dann denselben mit 7,5 proz. Ammoniak ganz voll, schüttelt gut um und läßt nochmals mehrere Stunden stehen. Die so hergestellte Lösung hat eine so geringe Tension, daß sie fast immer vernachlässigt werden kann.

Will man nach der Absorption des Kohlenoxyds in einem Gasgemenge den Wasserstoff mit Palladium bestimmen, so muß man sich der ammoniakalischen Lösung bedienen. Handelt es sich nur um die Ermittelung des Kohlenoxydgehaltes, so leistet die salzsaure Lösung gleich gute Dienste.

Die Lösungen des Kupferchlorürs werden in der zusammengesetzten Pipette (Fig. 30) angewendet. H. Drehschmidt[1]) hat gezeigt, daß jedoch die Bindung des Kohlenoxydgases durch Kupfer-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin **20**, 2344, 5752 u. **21**, 2158.

chlorür eine so lockere ist, daß beim Schütteln einer Lösung, die irgendwie erhebliche Quantitäten von Kohlenoxyd aufgenommen hat, dieses Gas an eine kohlenoxydfreie Atmosphäre wieder abgegeben wird. Man wendet darum zur Absorption zwei Pipetten an, von welchen die eine oft gebrauchte, die andere ganz wenig benutzte Kupferchlorürlösung enthält. Zur Absorption wird das fragliche Gas erst 2 Minuten mit der gebrauchten Lösung zusammengebracht und dann nach dem Überführen noch 3 Minuten in der zweiten Pipette mit der wenig gebrauchten Lösung geschüttelt. Die ammoniakalische Lösung ist nach Drehschmidts Beobachtungen der salzsauren vorzuziehen. Gautier[1]) und Clausmann bestätigen diese Beobachtung; sie wollen das nicht absorbierte CO durch auf 70° erhitztes J_2O_5 zu CO_2 verbrennen und diese dann mit NaOH wegnehmen.

Da die Tension der Lösungen des Kupferchlorürs keine sehr bedeutende ist, so kann dieselbe bei Analysen, welche nur Vergleichswerte ergeben sollen, oder bei denen keine große Genauigkeit verlangt wird, vernachlässigt werden. Bei einigermaßen exakten Bestimmungen müssen jedoch die Gase, welche mit dem Reagens in Berührung waren, von der gasförmigen Salzsäure bzw. dem Ammoniak befreit werden, was in der Bürette selbst oder in einer Pipette mit destilliertem Wasser geschehen kann.

Die Absorption in der zusammengesetzten Pipette für feste und flüssige Absorptionsmittel (Fig. 31), in welcher man das zylindrische Gefäß *a* mit Kupferdrahtnetzen ausgefüllt hat, vorzunehmen, ist wegen der Dünnflüssigkeit der Kupferchlorürlösungen unzweckmäßig, da man nicht, wie bei der Absorption der Kohlensäure, durch einmaliges einfaches Übertreiben den Zweck erreicht, sondern erst durch öfteres Wiederholen dieser Operation in längerer Zeit zum Ziele kommt.

Die Lösungen des Kupferchlorürs sind aber nicht nur Absorptionsmittel für Kohlenoxyd und Acetylengas, sondern auch für Äthylen, eine Tatsache, der bei einer großen Anzahl der in neuerer Zeit veröffentlichten Gasanalysen gar nicht Rechnung getragen ist, deren Vernachlässigung aber natürlich zu ganz unbrauchbaren Versuchswerten führen muß.

[1]) Bull. Soc. chim. Paris 1906, p. 11—12. 513.

Ich fand diesen Umstand in der einschlagenden Literatur nirgends erwähnt und wurde selbst durch das Wiederkehren eines Fehlers bei der Leuchtgasanalyse darauf geführt, das Verhalten des Kupferchlorürs gegen Äthylen zu prüfen. Anfangs glaubte ich, daß Sumpfgas etwas löslich in Kupferchlorür sei, dahingehende Versuche lehrten jedoch, daß dies nicht der Fall ist.

Um das Verhalten des Äthylens gegen Kupferchlorürlösung zu studieren, wurden 25 Gew.-Tle. absoluten Alkohols mit 150 Gew.-Tln. englischer Schwefelsäure gemischt und das beim vorsichtigen Erhitzen entwickelte Gas, nachdem es eine leere Flasche passiert hatte, nacheinander durch konzentrierte Schwefelsäure und mehrere Waschflaschen mit konzentrierter Ätzkalilauge geleitet. Nachdem die Gasentwickelung eine Stunde gedauert hatte, wurde das sich entwickelnde Gas in einem kleinen gläsernen Gasometer über einer mäßig konzentrierten, stark alkalischen Pyrogallussäurelösung aufgefangen und nach mehrtägigem Stehen analysiert.

Dasselbe enthielt 91,3 Proz. durch rauchende Schwefelsäure absorbierbare Gase.

Eine andere Portion des Gases, mit salzsaurer Kupferchlorürlösung zusammengebracht, ergab 94,3 Proz. absorbierbare Gase.

Eine auf gleiche Weise dargestellte andere Probe von Äthylengas ergab:

Mit salzsaurer Kupferchlorürlösung in zwei Versuchen 94,5 Proz. absorbierbare Bestandteile; mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung in zwei Versuchen 95,0 Proz. absorbierbare Bestandteile.

Die vier letzten Analysen wurden nicht in Pipetten, sondern in der einfachen Gasbürette mit ungesättigten Reagenzien ausgeführt.

Die Differenz in den Bestimmungen ist verursacht durch die verschiedene Löslichkeit des Stickstoffs in salzsaurer und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Sie ist so bedeutend, weil die restierenden 5 ccm Gas bei der Analyse mit 95 ccm ungesättigter Absorptionsmittel innigst in Berührung kamen.

Da bei der oben beschriebenen Darstellung des Äthylens immer etwas Kohlenstoff ausgeschieden wird und Kohle mit Schwefelsäure beim Erhitzen außer schwefliger Säure und Kohlensäure immer Kohlenoxydgas entwickelt, so ist durch das Vorhandensein desselben der Umstand, daß Kupferchlorür 3 Proz.

mehr Gas absorbiert als rauchende Schwefelsäure, vollständig erklärt.

Einige analytische Daten deuten darauf hin, daß die schweren Kohlenwasserstoffe nicht in gleichem Maße von dem Reagens absorbiert werden, und zwar scheint das Äthylen besonders leicht absorbierbar zu sein. Es bleibt daher zu untersuchen, ob nicht Kupferchlorür ein geeignetes Trennungsmittel für die schweren Kohlenwasserstoffe ist. Vorläufige Versuche zeigten ferner, daß auch die durch Kupferchlorür nicht absorbierbaren Gase in diesem Reagens weit löslicher sind als in anderen Absorptionsmitteln, eine Tatsache, welche lehrt, daß man zur Erlangung genauer Resultate unbedingt Kupferchlorürlösung anwenden muß, die mit den durch dasselbe wenig absorbierbaren Gasen vollständig gesättigt ist.

So wurden bei drei später angeführten Kohlenoxydbestimmungen in einem Leuchtgase, aus welchem Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff absorbiert waren, mit ungesättigtem Reagens 8,6 und 8,5 Proz. Kohlenoxydgas gefunden, mit einem Reagens dagegen, das durch mehrmaligen Gebrauch gesättigt, aber noch vollständig wirkungsfähig war, 8,1 Proz.

Direkte Versuche zeigen ferner, daß Kupferchlorürlösung für Sauerstoffabsorptionen ein völlig ungeeignetes Mittel ist, da vollständige Absorption nur nach sehr langem Schütteln erreicht wird. Die mit diesem Reagens zu behandelnden Gase müssen daher sauerstofffrei sein.

Ich habe mich durch Experimente überzeugt, daß salzsaure Kupferchlorürlösung durch Petroleum nicht verändert wird. Man bewahrt daher dieses Reagens sehr zweckmäßig unter Petroleum in einer vollständig gefüllten, gut verkorkten, am Boden mit Tubulus und Ablaßhahn versehenen Flasche auf. Sorgt man nur, daß nach der Entnahme von Kupferchlorür die Flasche immer mit Petroleum voll gehalten und gut verschlossen wird, so ändert das Reagens seinen Titer nicht.

Im Mai 1885 machte mich Herr Karl Markel, Chemiker in der Ammoniaksodafabrik in Winnington in England, darauf aufmerksam, daß zuweilen bei Absorptionen des Kohlenoxydgases mit Kupferchlorür das Gasvolumen sich nicht vermindere, sondern im Gegenteil ganz bedeutend vermehre. Zum Beleg teilte er mir eine Anzahl von Analysen von Generatorgasen mit. Da bei

keiner der fraglichen Analysen die schweren Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure oder einem anderen Reagens bestimmt worden waren, so vermutete ich, daß die Unregelmäßigkeiten durch dieselben veranlaßt sein möchten. Versuche haben dies vollständig bestätigt.

Direkte Versuche haben gelehrt, daß man bei Gasanalysen, selbst wenn die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe für den Zweck der Analyse ohne Belang ist, stets die schweren Kohlenwasserstoffe entfernen muß, ehe man mit Kupferchlorür Kohlenoxyd absorbiert.

Absorbiert man nämlich Äthylen mit Kupferchlorür und verwendet man dann dieselbe Lösung zur Absorption von Kohlenoxyd, so wird eine gewisse Quantität von Äthylen aus dem Kupferchlorür frei gemacht, so daß die Resultate der Analyse dann natürlich falsch sind. Verwendet man dieselbe Kupferchlorürlösung zu einer großen Anzahl von Absorptionen, so kann der Fall eintreten, daß das Gasvolumen durch frei werdendes Äthylen bei der Kohlenoxydgasabsorption sich nicht vermindert, sondern vermehrt. Es ist selbstverständlich, daß auch hierbei eine Volumenvermehrung durch Abgabe von Kohlenoxyd, entsprechend den Beobachtungen Drehschmidts, in Frage kommen kann.

Cl. Winkler[1]) hat gezeigt, daß Lösungen von Kupferchlorür in Salzsäure oder Ammoniumchlorid oder Chlornatrium, wenn dieselben Kohlenoxyd absorbiert haben, nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Palladiumchlorür unter Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure eine Abscheidung von metallischem Palladium geben.

Brunck[2]) verwendet eine Lösung von Natriumpalladiumchlorür (4,762 g Pd pro Liter), der er in einem Hesseschen Kolben (siehe Kohlensäurebestimmung in der Luft) das halbe Volumen einer 5 proz. Natriumacetatlösung zusetzt. Das ausgeschiedene Palladium wird gewogen. Nach der Reaktion

$$CO + Pd(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = CO_2 + Pd + 2\,C_2H_4O_2$$

entspricht 1 g Pd 0,2624 g CO = 210 ccm. Die Reaktion braucht Zeit, ist aber sehr empfindlich; sie ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Die Palladium-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **28**, 269.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 2479.

lösung darf nicht vorher mit der Natriumacetatlösung gemischt werden.

E. P. Treadwell und H. N. Stokes[1]) haben nachgewiesen, daß man auch mit rauchender Salpetersäure, vorausgesetzt, daß man sehr lange Zeit schüttelt (25 Minuten), Kohlenoxyd vollständig absorbieren kann.

Kleine Quantitäten von Kohlenoxyd weist man mittels Blut nach. Herm. W. Vogel[2]) hat zuerst die längst bekannte Spektralreaktion des mit Kohlenoxyd geschwängerten Blutes zur Auffindung kleiner Mengen von Kohlenoxyd benutzt. Diese Reaktion ist von besonderer Bedeutung, weil keine Verwechselung mit einem anderen Gase möglich ist, was wegen der großen Giftigkeit des Kohlenoxydgases bei Analysen, die vom sanitären Standpunkte angestellt werden, sehr wichtig ist.

Zum Nachweise des Kohlenoxyds verfährt man nach Vogel in der Weise, daß man eine mit Wasser gefüllte Flasche von 100 ccm Inhalt in dem das Gas enthaltenden Zimmer entleert, 2 bis 3 ccm eines sehr stark mit Wasser verdünnten Blutes, welches eben nur noch einen Stich ins Rote, dabei aber die bekannten Absorptionsstreifen im Spektroskop bei Reagenzglasdicke deutlich zeigt, zusetzt und einige Minuten umschüttelt. Bei Kohlenoxydgehalt tritt dann sofort eine Farbenänderung in Rosa ein. Auf Zusatz von einigen Tropfen starken Schwefelammoniums verschwinden die beiden Absorptionsstreifen nicht, während dieselben im kohlenoxydfreien Blute bei dieser Reaktion durch ein breites, verwaschenes Band ersetzt werden.

Vogel gibt an, daß sich bis 0,25 Proz. Kohlenoxyd noch deutlich nachweisen lassen, daß er eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Anwendung größerer Luftvolumina nicht erreicht habe.

Ausgehend von der Tatsache, welche ich durch dahin zielende Versuche festgestellt hatte, daß es nicht gelingt, einem Gasgemisch, welches sehr geringe Mengen von Kohlenoxyd enthält, mit einer sehr verdünnten Lösung von Blut, wie man sie nach Vogel zur Probe verwendet, in einem Liebigschen Kaliapparate oder durch Schütteln, dasselbe vollständig zu entziehen, konzentrierte Blutlösungen aber des starken Schäumens wegen überhaupt unverwendbar sind, kam ich auf den Gedanken, zu untersuchen, ob

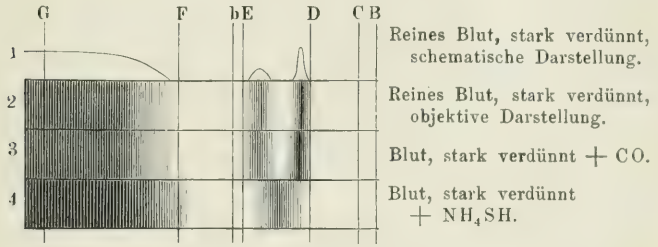
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3131.
[2]) Ebenda **11**, 235; ferner **10**, 794.

es nicht möglich sei, in lebenden Tieren, deren Lungen Absorptionsapparate von unvergleichlicher Vollkommenheit darbieten und die Anwendung des unverdünnten Blutes gestatten, Kohlenoxydgas zu konzentrieren und so die Grenze des Nachweises weiter herauszurücken.

Diese Vermutung ist durch die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche zum Teil bestätigt worden und hat zu einer schärferen Bestimmungsmethode geführt.

Als Versuchstiere dienten Mäuse, welche in zwei mit den größten Durchmessern gegeneinander stoßenden Trichtern, die durch Überspannen eines breiten dünnwandigen Gummibandes miteinander zu einem doppelkonischen Raume vereinigt waren, den auf Kohlenoxyd zu prüfenden Gasen ausgesetzt wurden. Es gestatten

Fig. 104.



so die Ausflußröhren der Trichter mittels Gummischläuchen die leichte und sichere Verbindung mit den Gasometern und etwaigen Absorptionsapparaten.

Um eine Maus ohne jede Quälerei in diesen einfachen Apparat zu bringen, überdeckt man sie in einem großen, weiten Glaszylinder mit einem der Trichter, hebt Tier und Trichter mit einer unter dieselben geschobenen Glasplatte heraus, bringt den anderen Trichter in der angegebenen Stellung dagegen, zieht die Platte dazwischen weg und spannt den Gummiring über.

Die zur Untersuchung verwendeten Gasgemische von Luft und Kohlenoxyd wurden mit größter Sorgfalt aus reinem Kohlenoxydgas, welches zum Teil aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure, zum Teil aus Oxalsäure und Schwefelsäure in bekannter Weise hergestellt und mit Natronlauge gereinigt war, bereitet und stets nach erfolgter Mischung, indem das leichtere Kohlenoxyd von unten in die Luft trat, mindestens 12 Stunden diffundieren gelassen.

Der Gasstrom ward so reguliert, daß den Apparat 10 Liter Gas in einer bis zwei Stunden passierten, wobei die aus den Trichtern abströmenden Gase einen von der Respiration des Tieres herrührenden Kohlensäuregehalt zwischen 0,3 und 2,8 Proz. zeigten, der jedoch nach sehr oft wiederholten Analysen gewöhnlich 1 Proz. nicht überstieg, so daß eine Vergiftung durch Kohlensäure ausgeschlossen war.

Es wurde ferner bei einzelnen Versuchen, wie weiter unten speziell angegeben, entweder vor oder hinter dem Tiere ein Liebigscher Kaliapparat mit frischem, nach Vogel stark verdünntem Blute angebracht.

Die Mäuse wurden durch Eintauchen der Trichter in Wasser getötet und durch Zerschneiden in der Herzgegend aus denselben reichliche Mengen Blut gewonnen.

Der Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins ward immer mit frisch bereitetem, farblosem Schwefelammonium geführt und zur Kontrolle stets frisches, kohlenoxydfreies Blut von gleicher Verdünnung mit der gleichen Menge Schwefelammonium behandelt. Zu diesen Versuchsreaktionen ward kurz vor dem Versuch eine Maus, welche nicht mit Kohlenoxyd in Berührung gekommen war, getötet.

Bei den meisten Versuchen habe ich zur Kontrolle als Reduktionsmittel auch frisch bereitetes weinsaures Eisenoxydul-Ammoniak mit gleichem Erfolge angewendet. Ich glaube aber dem farblosen Schwefelammonium den Vorzug geben zu müssen, da man bei Anwendung desselben auch ohne Spektralapparat bei Spuren von Kohlenoxyd eine Verschiedenheit der Färbung der reduzierten Lösungen leichter erkennt. Die Kohlenoxydhämoglobin haltende Flüssigkeit bleibt rötlicher.

Zur Spektralprobe diente ein Vogelscher Universalspektralapparat von Schmidt und Haensch.

1. Versuch. Gas enthielt 0,022 Proz. Kohlenoxyd. Vor dem Tier war ein Absorptionsapparat mit Blut.

Das Tier zeigte keine Vergiftungssymptome. Versuch nach drei Stunden unterbrochen.

Der Nachweis des Kohlenoxyds gelang weder im Tier noch im vorgelegten Blut.

2. Versuch. Gas enthielt 0,032 Proz. Kohlenoxyd. Vor dem Tier war kein Absorptionsapparat mit Blut.

Das Tier zeigte keine Vergiftungssymptome. Versuch nach drei Stunden unterbrochen.

Das Blut desselben gab eine schwache, aber unverkennbare Reaktion auf Kohlenoxyd.

3. Versuch. Gas enthielt 0,032 Proz. Kohlenoxyd. Es war nur ein Absorptionsapparat mit verdünntem Blut vorgelegt.

Kohlenoxyd war nicht nachweisbar. Es war viel Eiweiß koaguliert, so daß die vorher klare Lösung stark trübe wurde.

4. Versuch. Gas enthielt 0,043 Proz. Kohlenoxyd. Das Tier zeigte keine Vergiftungssymptome. Versuch nach vier Stunden unterbrochen. Deutliche Reaktion auf Kohlenoxyd. Auch ohne Spektralapparat war an dem rötlichen Ton des reduzierten Blutes das Kohlenoxyd scharf erkennbar.

5. Versuch. Gas enthielt 0,067 Proz. Kohlenoxyd. Vor dem Tier war ein Absorptionsapparat mit Blut eingeschaltet.

Nach einer halben Stunde zeigten sich am Tier schwache Vergiftungssymptome, starke Atemnot. Nach drei Stunden Versuch unterbrochen.

Im Tier war das Kohlenoxyd deutlich nachweisbar, im vorgelegten Blut ebenfalls, aber viel schwächer.

6. Versuch. Gas enthielt 0,0593 Proz. Kohlenoxyd. Ein Absorptionsapparat mit Blut war hinter dem Tier angebracht.

Nach einer halben Stunde zeigten sich unverkennbare Vergiftungssymptome, das Tier hatte Atemnot, lag matt auf der Seite. Nach $47\frac{1}{2}$ Minuten Versuch unterbrochen. Kohlenoxyd im Tier scharf erkennbar, weniger gut im vorgelegten Blut.

7. Versuch. Gas enthielt 0,127 Proz. Kohlenoxyd. Vor dem Tier war ein Absorptionsapparat mit Blut.

Schon nach sieben Minuten starke Vergiftungssymptome. Vorgelegtes Blut wie Tier zeigten nach zwei Stunden die Kohlenoxydreaktion.

8. Versuch. Gas enthielt 2,9 Proz. Kohlenoxyd. Das Tier starb in Zeit von einer bis zwei Minuten unter krampfartigen Erscheinungen. Blut zeigte starke Kohlenoxydreaktion.

Dieser letzte Versuch ist geeignet, um in drastischer Weise die furchtbar giftige Wirkung des Kohlenoxydgases zu zeigen, da wenige Kubikzentimeter dieses immerhin noch sehr verdünnten Kohlenoxydgases genügen, um an einer Maus sehr starke Vergiftungserscheinungen sofort hervorzurufen.

Faßt man die Resultate zusammen, so ist durch die Versuche festgestellt:

1. Daß man bei Verwendung größerer Gasvolumina von mindestens 10 Liter sowohl mit verdünntem Blut als auch mit dem lebenden Tier (Maus) Kohlenoxyd in einer Verdünnung bis zu 0,05 Proz. mit Leichtigkeit ohne irgendwelchen Zweifel nachweisen kann.
2. Daß die Grenze der Nachweisbarkeit mittels einer Maus bei 0,03 Proz., im verdünnten Blut etwa bei 0,05 Proz. liegt.
3. Daß starke Vergiftungserscheinungen von 0,05 Proz. an zu beobachten sind.

Hiernach glaube ich, daß man zur Untersuchung der Zimmerluft auf Kohlenoxyd sich entweder der Vogelschen Probe in der Weise bedienen muß, daß man wenige Kubikzentimeter ganz verdünntes Blut in einen Absorptionsapparat bringt und dann mindestens 10 Liter Luft durchleitet, oder, was in vielen Fällen bequemer sein wird und einen schärferen Nachweis gestattet, daß man eine Maus in einer der gebräuchlichen haubenförmigen Drahtsiebfallen einige Stunden in dem Raum atmen läßt und dann ihr Blut der Untersuchung unterwirft.

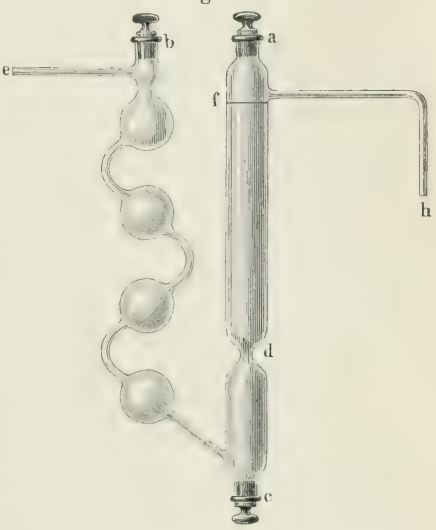
Wenn früher Vogel[1]) und später Gustav Wolffhügel in einer sehr interessanten Abhandlung über „Kohlenoxyd und gußeiserne Öfen“[2]) sich dahin ausgesprochen haben, daß sie glauben, geringere Gehalte von Kohlenoxyd als 0,25 Proz. — der Empfindlichkeitsgrenze der Vogelschen Blutprobe — bei Anwendung von 100 ccm Luft, als vom hygienischen Standpunkt aus unbedenklich ansehen zu dürfen, indem sie die Gegenwart von Spuren von Kohlenoxyd in der Zimmerluft wie die der organischen Substanzen, der Salpetersäure usw. im Trinkwasser, die der Kohlensäure in der Luft, behandelt wissen wollen, so glaube ich, daß man dieser Ansicht auf Grund vorstehender Versuche und der Erwägung, daß Kohlenoxyd nicht wie die Kohlensäure zu den unvermeidlichen Bestandteilen der Zimmerluft gehört, nicht beitreten darf, daß vielmehr bei der Beurteilung von Heizanlagen (ganz unabhängig von der Empfindlichkeitsgrenze der analytischen Methoden, wenn auch behauptet werden kann, daß eine untere Grenze existieren

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin **11**, 236.
[2]) Zeitschr. f. Biologie **14**, 506.

muß, wo Kohlenoxyd keinerlei giftige Wirkung auf den menschlichen Organismus ausübt) vom Standpunkt der Salubrität aus die Gegenwart von Kohlenoxyd als unzulässig angesehen werden muß.

C. H. Wolff[1]) hat zur Anwendung kleiner Mengen von Blut einen sehr wirksamen Absorptionsapparat konstruiert, den er folgendermaßen beschreibt: „Derselbe entspricht im wesentlichen der dem Mitscherlichschen Kaliapparat von de Koninck gegebenen Form, mit der Abänderung, daß sich bei *a b c* (Fig. 105) durch gut eingeschliffene Stöpsel verschlossene tubulierte Öffnungen befinden, sowie daß der zylinderförmige Teil des kleinen Apparates bei *d* eingezogen ist. Die Beschickung und Füllung desselben geschieht nun in folgender Weise: In den eingezogenen Teil bei *d* wird von oben ein kleiner Bausch Glaswolle eingeführt, lose eingedrückt und alsdann der übrige Teil des Rohres bis *f* mit mäßig feinem Glaspulver angefüllt. Das Glaspulver hat die Feinheit von mittelfeinem Schießpulver, wird von allem feineren Pulver und Staub abgesiebt, mit Salzsäure digeriert, auf das sorgfältigste ausgewaschen und getrocknet. Wie sehr der Grad der Feinheit der Körnungen die Absorptionsfähigkeit durch Oberflächenvermehrung befördert, haben die interessanten Untersuchungen von Dr. Soyka in Prag über die Einflüsse des Bodens auf die Zersetzung organischer Stoffe und Salpetersäurebildung gezeigt. Das Glaspulver wird von oben mit Wasser befeuchtet, das überschüssige Wasser durch Verbindung mit der Wasserluftpumpe bei *e* durch einen kräftigen Luftstrom abgesogen und diese bei *c* entfernt. Darauf werden 2 ccm auf $^1/_{40}$ verdünnten Blutes mit einer Pipette von oben auf das feuchte Glaspulver getröpfelt und durch leichtes

Fig. 105.



[1]) Korrespondenzblatt des Vereins analyt. Chemiker, Nr. 7, 1880.

Blasen mit dem Mund bei *h* nach Schluß von *a* eine gleichmäßige Durchdringung und Färbung der feuchten Glaspulverschicht bis zur Glaswolle bewirkt. Der Apparat ist jetzt fertig hergerichtet zur Absorption und verbindet man, je nachdem die 10 Liter Luft hindurchgesogen oder durchgetrieben werden sollen, *e* oder *h* mit der betreffenden Flasche oder Aspirator. Zur Probeentnahme der zu untersuchenden Luft eignet sich sehr gut eine etwas über 10 Liter fassende gewöhnliche Flasche, deren Öffnung durch einen doppelt durchbohrten Gummikork verschlossen, in dessen beiden Bohrungen zwei oben rechtwinkelig gebogene Glasröhren stecken, von denen die eine bis auf den Boden der Flasche reicht, die andere dicht unter der inneren Fläche des Korkes mündet. Über beide rechtwinkelig gebogene Glasröhren werden genügend lange Gummischläuche übergeschoben, die durch Bunsensche Schraubenquetschhähnchen verschlossen werden. Da die Flasche mehr wie 10 Liter faßt, so trägt dieselbe unten eine Marke für den Rauminhalt von 10 Liter von dieser an bis dicht unter dem Kork. Um die Flasche an Ort und Stelle mit der zu untersuchenden Luft zu füllen, wird dieselbe zunächst ganz mit Wasser angefüllt, dieses dann wieder durch den Gummischlauch, welcher mit der zum Boden der Flasche führenden Glasröhre verbunden ist und als Heber wirkt, bis zur Marke abgelassen, worauf beide Quetschhähne geschlossen werden. In umgekehrter Weise wird die Luft durch den Absorptionsapparat geführt durch Verbinden des vorher als Heber wirkenden Gummischlauches mit einer auf einem Stativ höher stehenden, unten tubulierten Flasche voll Wasser, indem der andere Gummischlauch mit dem Absorptionsapparat verbunden wird. Die Regulierung geschieht sehr exakt mit Hilfe der Schraubenquetschhähne; der Luftstrom muß sehr langsam den Absorptionsapparat passieren, durchschnittlich 1000 ccm in 20 bis 25 Minuten. Um den Gang der den Apparat passierenden Luft beobachten und regulieren zu können, werden, nachdem das Glaspulver mit der Blutlösung getränkt, bei *b* 2 bis 3 ccm Wasser gegeben, die nach Beendigung des Versuches bei *c* wieder abgelassen werden. Zum Halten des kleinen Apparates dient jeder Bürettenhalter; sehr gut eignet sich dazu das Vogelsche Universalstativ. Will man direkt in dem betreffenden Raum die Luft durch den Absorptionsapparat saugen, was wegen der längeren Zeitdauer und der inzwischen möglichen Änderung der Zusammen-

setzung der Luft nicht zweckmäßig ist, so wird derselbe mit dem umgebogenen Ende bei *h* mittels eines Korkes auf einem sogenannten Chlorcalciumzylinder befestigt, welcher mit Wasser angefeuchtete Bimssteinstücke enthält. Die Luft tritt von unten in den Zylinder, wird mit Wasserdampf gesättigt und passiert dann erst den Absorptionsapparat. Sind auf die eine oder andere Weise 10 Liter Luft durchgeleitet, so wird zunächst der Stöpsel bei *c* geöffnet, um das Sperrwasser abzulassen, darauf unter *c* ein kleines Reagenzglas gestellt, welches für den Raum von 3 ccm eine Marke trägt und alsdann bei *a* nach Entfernung des Stöpsels langsam mit einer Pipette reines Wasser getröpfelt. Dasselbe verdrängt ganz allmählich die Blutlösung aus der Glaspulverschicht; die Deplacierung wird in dieser Weise fortgesetzt, bis die Flüssigkeit in dem Reagenzglas 3 ccm beträgt. Darauf läßt man noch einige Kubikzentimeter Wasser durch die Glaspulverschicht fließen, schließt alle Stöpsel, verbindet *e* mit der Pumpe, saugt das überschüssige Wasser ab und hat den Apparat wieder für einen weiteren Versuch in Ordnung. Ich habe mit derselben Glaspulverschicht in dem für alle Versuche verwandten Apparat bis jetzt wohl 50 bis 60 Bestimmungen gemacht, ohne genötigt gewesen zu sein, dieselbe zu erneuern. Bei ursprünglicher Beschickung des Absorptionsapparates mit 2 ccm auf $^1/_{40}$ verdünnten Blutes haben die in dem Reagenzglas enthaltenen 3 ccm jetzt die Konzentration $^1/_{60}$.

Zur Aufnahme für die spektroskopische Prüfung der Blutlösung eignen sich nun sehr gut kleine rechteckige Fläschchen mit geraden Seitenflächen von 0,5 und 1 cm; dieselben fassen etwa 1,5 ccm Flüssigkeit und sind mit gut eingeschliffenen Stöpseln verschlossen. In ein solches Fläschchen füllt man die Blutlösung, in ein anderes zum Vergleich die ursprünglich ebenfalls auf $^1/_{60}$ verdünnte Blutlösung, fügt zu dem Inhalt jedes Fläschchens einen Tropfen Schwefelammonium, schüttelt um und betrachtet nach Verlauf einer halben Stunde mit Hilfe eines empfindlichen Taschenspektroskops am besten bei Lampenlicht.

In angegebener Weise verfahren, gestattet die Methode unter den denkbar günstigen und gleichen Bedingungen, was Konzentration, Dicke der beobachteten Schicht, Reduktionsmittel und dessen Zeitdauer anbelangt, einen Vergleich zwischen beiden Blutproben. Als unterste Grenze des möglichen, unzweifelhaften Nach-

weises von Kohlenoxyd in der atmosphärischen Luft bin ich auf Grund zahlreich angestellter Versuche, gleich wie Hempel, zu demselben Resultat von 0,03 Vol.-Proz. gekommen. Bei dieser Konzentration sind beide Banden noch deutlich erkennbar. Ein geringerer Gehalt der Luft von Kohlenoxyd, etwa 0,02 Vol.-Proz., verrät sich nur noch durch eine stärkere Absorption des nunmehr als ein breites Band erscheinenden Absorptionsspektrums bei *D*, während das Absorptionsmaximum des reduzierten Blutfarbstoffes mehr nach *E* liegt. Es ist dies dieselbe Beobachtung, wie sie schon Jäderholm in seiner ausgezeichneten Arbeit über gerichtlich-medizinische Diagnose der Kohlenoxydvergiftung anführt, als das letzte, welches noch andeutet, daß etwas Kohlenoxyd vorhanden. Eine große Annehmlichkeit ist es ferner, eine lange haltbare, klare Blutlösung für derartige Untersuchungen zu besitzen. Man erreicht dies in vorzüglicher Weise nach den Erfahrungen und Vorschlägen von Jäderholm, a. a. O., S. 30, durch Vermischung gleicher Volumina von defibriniertem Blut und kalt gesättigter Boraxlösung. Der Zusatz von Borax zum Blut verändert dessen spektroskopische Eigenschaften in keiner Weise, Reduktion und Sauerstoff- oder Kohlenoxydverbindung gehen in derselben Art unverändert, wie in frischer Blut- oder Hämoglobinlösung, vor sich; nur wird die Fäulnis durch den Borax vollständig aufgehoben. Die Auflösung des Hämoglobins in der Flüssigkeit findet erst allmählich statt und färbt dieselbe von unten nach oben tief dunkelrot. Eine solche Lösung von Blutfarbstoff mit Borax ist noch nach Monaten klar und Filtration bei Anwendung zur Spektraluntersuchung überflüssig. Auch ich habe mich ausschließlich zu meinen Untersuchungen obiger Borax-Blutlösung bedient und durch Vermischen von 1 ccm dieser Lösung mit 19 ccm Wasser die betreffende Konzentration $^1/_{40}$ hergestellt. Selbst in dieser Verdünnung ist die Lösung mehrere Tage haltbar.

Erstaunlich ist die Haltbarkeit der Kohlenoxydreaktion in dieser Verdünnung in den kleinen gut schließenden Absorptionsfläschchen; ich habe jetzt über drei Monate solche mit 0,03 Vol.-Proz. und 0,05 Vol.-Proz. nebst der Vergleichsflüssigkeit stehen, ohne daß die Reaktion an Deutlichkeit eingebüßt hat. Eines Versuches will ich noch erwähnen, der insofern von Interesse ist, als derselbe bei Untersuchungen der Luft von mit Kohlendunst erfüllten Räumen zur Vorsicht mahnt. Nachdem die Empfindlichkeit der Methode

hinreichend durch zahlreiche Versuche konstatiert, sollte dieselbe auch praktisch erprobt werden. Es wurde zu dem Ende in den geschlossenen Arbeitsraum meines Laboratoriums ein kleiner Windofen mit brennenden Holzkohlen gestellt und die Glastüren wie der Abzug nach dem Kamin geschlossen. In den Raum mündete ein Glasrohr mit trichterförmiger Erweiterung, welches unter Zwischenschaltung eines mit Wasser gefüllten Mitscherlichschen Kugelapparates als Waschgefäß mit der 10-Literflasche verbunden war, welche die Luft aspirierte. Gleichzeitig wurde in demselben Raum nach der Vogelschen Vorschrift eine 100 ccm fassende Flasche mit Wasser entleert, 3 ccm sehr verdünntes Blut hinzugefügt und damit drei bis vier Minuten die Wandungen der Flasche bespült. Es wurde mit beiden Bestimmungen begonnen, nachdem die Kohlen etwa $^1/_2$ Stunde in dem kleinen Raum gebrannt hatten. Die Luft in demselben war nach dieser Zeit erstickend, von eigentümlich säuerlichem Geruch, mithin das, was man für gewöhnlich mit dem Namen Kohlendunst bezeichnet, in prägnantester Weise vorhanden. Trotzdem zeigte die Vogelsche Probe keine Spur von Kohlenoxyd an, aber auch meine sonst so empfindliche Methode ließ mich völlig im Stich, indem schon nach kurzer Zeit aller Blutfarbstoff in der Glaspulverschicht zerstört und dieselbe infolgedessen entfärbt wurde. Es waren offenbar, wie schon der schwach bläuliche Schein in der Flasche zeigte, trotz der eingeschalteten Waschflasche jene bei der unvollständigen Verbrennung von Kohle sich bildenden sauren Zersetzungs- und trockenen Destillationsprodukte (Karbolsäure?) mit übergegangen, wie dieselben Hünefeld in seinem Werke über die Blutproben vor Gericht und das Kohlenoxydblut (Leipzig 1875, S. 40 u. f.) eingehend geschildert und zu isolieren versucht hat.

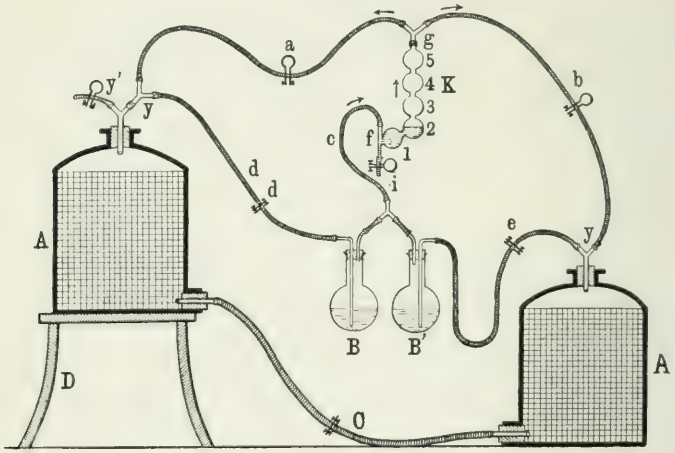
Nachdem die Flasche mit dem darin enthaltenen Wasser wiederholt geschüttelt und bis zum anderen Tag stehen gelassen war, waren diese Stoffe absorbiert und genügten darauf schon fünf Liter der noch in der Flasche enthaltenen Luft, um die Anwesenheit von Kohlenoxyd unzweifelhaft zu konstatieren. Die Zwischenschaltung eines mit grobem, feuchtem Glaspulver angefüllten Trockenzylinders, sowie eines solchen mit frisch gelöschtem Kalk, wie dies schon Wolffhügel in seiner Arbeit empfohlen und angewandt hat, würde jedenfalls ratsam sein.“

Die Spektralreaktion gelingt nur, wenn das Blut bis etwa 40 Proz. des Hämoglobins mit CO gesättigt ist.

S. Kostin[1]) hat gezeigt, daß man noch $^1/_{40000}$ Vol. Kohlenoxyd mit Blut in der Luft nachweisen kann, wenn man dasselbe von Sauerstoff befreit und dann die Kunkelsche Tanninprobe benutzt.

Fig. 106 zeigt den Apparat, den er zu seinen Bestimmungen anwendet. Zwei gleiche, etwa fünf Liter große, am Boden tubulierte Glasflaschen A sind in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise mit der mit starker Oxalsäurelösung gefüllten Waschflasche BB'

Fig. 106.



und dem Absorptionsapparat K verbunden. Die Flaschen A sind mit zusammengerollten Stücken von Eisendrahtnetz gefüllt; man bringt in dieselben drei Liter einer gesättigten und filtrierten Lösung von gewöhnlichem Eisenvitriol, so daß alle Drahtnetze gut benetzt sind, und setzt dann einen Liter starken Ammoniaks zu. Diese Lösung kann den Sauerstoff von 80 bis 100 Liter Luft absorbieren. Zum Versuch füllt man die Flasche A zuerst mit der Lösung beinahe vollständig an, so daß die Flasche A' leer ist, stellt sie hoch und saugt nun durch Hochstellen von A, Öffnen von g, e und i, während a, b und d geschlossen ist, die auf CO zu untersuchende Luft an.

[1]) Arch. f. d. ges. Physiol. 1901, **83**, 572.

Zur Absorption wird 100 bis 200 mal mit Wasser verdünntes Blut in zwei Portionen geteilt, deren eine in den Absorptionsapparat *K* kommt, während die andere als Kontrollprobe stehen bleibt. Es wird dann durch Umstellen der Flaschen *A* und *A'* und passendes Schließen und Öffnen der Hähne *a*, *b*, *c*, *d* die eingesaugte Luft langsam durch das Blut getrieben, wobei man die Schnelligkeit des Gasstromes mit dem Quetschhahn *C* regelt. Nach $2^1/_2$ Stunden wird der Versuch unterbrochen.

Das Blut absorbiert am besten, wenn man es auf 0° abgekühlt hält. Das Blut bei *i* wird so abgelassen, daß man die Berührung mit Luft möglichst vermeidet.

Es werden dann je 5 ccm des auf CO zu untersuchenden Blutes und des zurückgestellten normalen Blutes mit 2 proz. Tanninlösung bis zum vollständigen Ausfallen des Niederschlages von Tanninalbuminat in ganz gleicher Weise versetzt. Nach etwa einer Stunde wird der Niederschlag in der Kontrollprobe graubraun, während der in dem CO-haltigen Blut seine hellrosige Färbung behält; nach fünf bis sechs Stunden ist der Unterschied am deutlichsten.

Ditte hat gezeigt, daß Kohlenoxydgas Jodsäureanhydrit reduziert.

Rinnicut und Sanford[1]) haben eine Methode zur Bestimmung des Kohlenoxyds nach dieser Reaktion ausgearbeitet.

25 g J_2O_5 werden in ein kleines U-Rohr gebracht, welches in einem Ölbad steht, in Verbindung mit einem kleinen Wolffschen Absorptionsapparat, Fig. 105, welcher 5 g Jodkalium in 5 ccm Wasser gelöst enthält. Vor das U-Rohr mit J_2O_5 werden zwei U-förmige Reinigungsröhren gelegt, von welchen die eine konzentrierte Schwefelsäure und die andere kleine Stückchen von Kaliumhydroxyd enthält, um aus der Luft alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zu entfernen. Das Ölbad wird auf 150° C gehalten. Das J_2O_5 wird von allen etwa vorhandenen Spuren von J befreit, indem man bei 150° gereinigte Luft darüber leitet.

Man kann noch 0,025 ccm CO in 1000 ccm Luft nachweisen.

Man reguliert den Gasstrom so, daß etwa ein Liter Luft in einer Stunde durch den Apparat geht. Das nach der Gleichung:

$$5\,CO + J_2O_5 = 2\,J + 5\,CO_2$$

[1]) Journ. of the Amer. chem. Soc. 1900, **1**.

frei gemachte Jod wird mit $^1/_{1000}$ normalen Natriumhyposulfitlösung titriert.

Nach den Untersuchungen von Gautier und Clausmann verbrennt Kohlenoxyd bei Explosionen sehr leicht nicht vollständig; sie schlagen darum vor, dasselbe nachträglich durch J_2O_5 zu verbrennen.

Wichtig ist, daß nach den Untersuchungen von Berthelot CO selbst in der Kälte von alkalischen Lösungen unter Bildung von Ameisensäure absorbiert wird.

Durch stille elektrische Entladung bildet sich nach Berthelot aus Kohlenoxyd Kohlensuboxyd:

$$5\,CO = CO_2 + C_4O_3.$$

Nach Sabatier und Senderens gibt:

$$CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Sumpfgas, CH_4.

Grubengas, Methylwasserstoff, Methan.

Spez. Gew. 0,5545, Litergewicht 0,7168. Kritische Temperatur — 81,8°, kritischer Druck 54,9, Siedepunkt bei 1 Atm. Druck — 160°, Gefrierpunkt — 184°, spezifisches Gewicht des flüssigen Sumpfgases $s = 0{,}415$.

1 Vol. Wasser absorbiert bei t^0 nach Bunsen:

$$0{,}054\,49 - 0{,}001\,180\,7\,t + 0{,}000\,010\,278\,t^2,$$

also bei 20° 0,0349812 Vol.

1 Vol. Alkohol absorbiert bei t^0:

$$0{,}522\,586 - 0{,}002\,865\,5\,t + 0{,}000\,014\,2\,t^2,$$

bei 20° 0,47096 Vol.

$$1\text{ Vol.} = 2\text{ Vol. H} + {}^1/_2\text{ Vol. C.}$$

Das Sumpfgas wird immer durch Verbrennung bestimmt. 1 Vol. Sumpfgas braucht 2 Vol. Sauerstoff und bildet 1 Vol. Kohlensäure bei seiner Verbrennung.

Um zu vermeiden, daß nicht bei der Explosion Stickstoff verbrennt, nimmt man nach Bunsen auf 25 bis 37 Sumpfgas-Sauerstoffgemisch 100 nicht brennbare Gase.

Absorptionsmittel kennt man für Sumpfgas nicht.

Äthan, C_2H_6.

Spez. Gew. 1,0494, Litergewicht 1,3567 g. Kritische Temperatur 34°. Kritischer Druck 50,2 Atm. Siedepunkt bei 735 mm — 89,5°. Molekulare Verbrennungswärme 372,3 Cal.

Äthan wird durch Verbrennung bestimmt. Nach Graefe finden sich jedoch im Ölgas nur Spuren von höheren Homologen des Äthans, während dieses selbst im Ölgas in erheblicher Menge vorhanden ist. Leuchtgas enthält nur Spuren.

E. Richter[1]) hat gezeigt, daß man mittels einer glühenden Nickelspirale Äthan im ausgeschiedenen Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegen kann:

$$\underset{1\text{ Vol.}}{C_2H_6} = 3\,C + \underset{3\text{ Vol.}}{3\,H_2},$$

wobei aus 1 Vol. 3 Vol. werden, die Ausdehnung des Gasvolumens daher doppelt so groß ist, als das Volumen des vorhandenen Äthans. Ganz scharfe Trennungen lassen sich jedoch so nicht ausführen, da immer auch etwas Methan mit in Reaktion tritt, anderenfalls die Zersetzung unvollständig ist.

Höhere Homologe des Methans.

Nach Berthelot ist eine teilweise Trennung der homologen Kohlenwasserstoffe durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol möglich.

1 Vol. Alkohol löst:

$\frac{1}{2}$ Vol. CH_4, $1\frac{1}{2}$ Vol. C_2H_6, 6 Vol. C_3H_6, 12 bis 15 Vol. C_4H_{10}.

Man wird die Gase durch systematische Kondensation und fraktionierte Destillation ebenfalls trennen können.

Spuren von Kohlenwasserstoffen im Wasserstoff können nach Berthelot durch den elektrischen Funken in Acetylen übergeführt und als Acetylenkupfer erkannt werden.

Äthylengas, C_2H_4.

Spez. Gew. 0,9683, Litergewicht 1,2519. Kritische Temperatur + 10° C, kritischer Druck 51,7 Atm. Siedepunkt bei 1 Atm. Druck — 102,65°, das s des flüssigen Äthylens ist 0,6095.

$$2\text{ Vol. } C_2H_4 = 4\text{ Vol. } H + 2\text{ Vol. } C.$$

[1]) Studien über die Bestimmung von Äthan neben Methan und Wasserstoff. Dissertation der Technischen Hochschule zu Dresden 1909.

Nach Bunsen absorbiert 1 Vol. Wasser bei t^0:

$$0.256\,29 - 0{,}009\,136\,31\,t + 0{,}000\,188\,108\,t^2,$$

bei 20° also 0,1488 Vol. Gas.

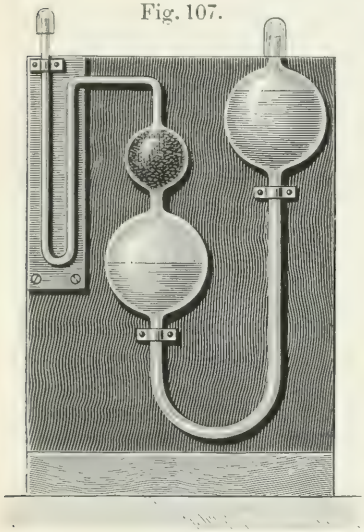
1 Vol. Alkohol absorbiert nach Carius bei t^0:

$$3.594\,984 - 0{,}077\,162\,t + 0{,}000\,681\,2\,t^2,$$

bei 20° 2,7131 Vol.

Äther löst ungefähr sein doppeltes, Terpentinöl und Steinöl das zweieinhalbfache, Olivenöl das gleiche Volumen Äthylen.

Fig. 107.



Zur Absorption verwendet man entweder rauchende Schwefelsäure oder Bromwasser.

Die Schwefelsäure nimmt man zweckmäßig so konzentriert, daß sie bei geringer Temperaturerniedrigung Kristalle von Pyroschwefelsäure ausscheiden würde.

Zulässiger Absorptionswert 8.

Man wendet dieselbe in einer einfachen Pipette, Fig. 107, an, welche drei Kugelräume besitzt.

Die obere kleine Kugel ist vom Glasbläser mit Glassplittern gefüllt, die dazu dienen, die Schwefelsäure auf einer möglichst großen Oberfläche zu verteilen. Ein einmaliges Überführen des zu untersuchenden Gases genügt bei dieser Anordnung zur vollständigen Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe, im besonderen des Äthylens.

Da sich bei dieser Reaktion gewöhnlich etwas schweflige Säure bildet und die Dämpfe der rauchenden Schwefelsäure eine sehr starke Tension haben, so muß man den Gasrest vor der Messung in der Ätzkalipipette von den sauren Dämpfen befreien, wozu ebenfalls ein einmaliges Überführen genügt.

Um zu vermeiden, daß die zur Verbindung der Pipette mit der Bürette nötigen Gummistücke durch die rauchende Schwefelsäure angegriffen werden, setzt man dieselben so zusammen, daß die Schwefelsäure die Kapillare der Pipette nicht ganz erfüllt und das Verbindungskapillarrohr vollständig leer bleibt, wobei man das Gummistück der Bürette mittels einer ganz engen Saug-

pipette vollständig von Flüssigkeit befreit, nachdem man etwaige Reagenzreste durch Wasser mittels derselben Pipette weggespült hat. Sorgt man nun dafür, daß die Schwefelsäure nach der Absorption wieder bis zu derselben Stelle in den Kapillaren der Pipette geführt wird, an welcher sie nach dem Zusammensetzen der Bürette mit der Pipette stand, so bedingt natürlich die kleine, in den leeren Kapillaren anfangs eingeschlossene Luftmenge keinen Fehler für die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe, wie ebenso für die der anderen Gasbestandteile mit Ausnahme des Stickstoffs.

Bei der Stickstoffbestimmung kann diese Luftmenge mit in Rechnung gebracht werden. Da jedoch jeder Zentimeter der leer gelassenen Kapillare nur 0,008 ccm entspricht, so fällt dieser Wert auch hierbei unterhalb der Grenze der gewöhnlich unvermeidlichen anderen Versuchsfehler.

Nach der Absorption wird das Gummistück, Fig. 107, von der Pipette entfernt und die Kapillare sowie das Rohrstück völlig luftdicht durch kleine Glashütchen, welche durch über die Röhre geschobene, schmale Gummiringe aufgedichtet sind, abgeschlossen.

Ein sehr gutes Absorptionsmittel für Äthylen ist Brom. Man wendet es in der gleichen Pipette wie die rauchende Schwefelsäure oder in der Schwimmerpipette, Fig. 33, an, doch ist es nicht nötig, die Pipette ganz mit Brom zu füllen, es genügt vielmehr, wenn nur einige Kubikzentimeter Brom in der Pipette unter Wasser geschichtet sind. Es bildet sich von selbst eine gesättigte Lösung von Brom in Wasser, welche das Äthylen aufnimmt. Nach Versuchen von Cl. Winkler[1]) ist die Absorption jedoch eine unvollständige, weshalb man besser rauchende Schwefelsäure benutzt.

Nach Orlow[2]) läßt sich Äthylen mit HgJ_2 2 KJ + NaOH nachweisen, es gibt damit eine gelbe Färbung bis gelben Niederschlag.

Acetylen, C_2H_2.

Spez. Gew. 0,8989, Litergewicht 1,1621.

$$2\ \text{Vol. } C_2H_2 = 2\ \text{Vol. H} + 2\ \text{Vol. C.}$$

Kritische Temperatur 37,05°, kritischer Druck 68 Atm. Siedepunkt bei 1 Atm. — 83,8°. s des flüssigen Acetylens bei 0° 0,420. Schmelzpunkt — 81°.

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **28**, 269—289.
[2]) Ber. 1909, S. 894.

„Das Acetylen ist etwas in Wasser löslich[1]), und zwar absorbiert dieses ein dem seinigen gleiches Volumen des Gases. Dagegen lösen Terpentinöl und Kohlenstoffperchlorid 2, Amylalkohol und Styrol $3^1/_2$, Chloroform und Benzol 4, Eisessig und Alkohol 6, Aceton 31 Vol. desselben auf. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es langsam unter Bildung von Acetylenschwefelsäure aufgenommen. Leicht absorbiert es eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, wobei sich ein brauner bis violettroter Niederschlag von Acetylenkupfer abscheidet, der durch Erwärmung oder Schlag explodiert. Einen ähnlichen, jedoch weißen Niederschlag erzeugt das Acetylen in ammoniakalischer Silberlösung, und zwar ist dieser noch explosiver als die Kupferverbindung. Leitet man endlich das Gas in die mit Ammoniak versetzten Lösungen des unterschwefligsauren Goldoxyduls oder des Kaliumquecksilberjodids, so entstehen äußerst explosive Verbindungen.

Alle die genannten ammoniakalischen Metallösungen können als Absorptionsflüssigkeiten für Acetylen dienen.“

Obgleich das Acetylen durch Verbrennung mit Sauerstoff bestimmt werden kann, ist diese Art der Bestimmung gewöhnlich nicht ausführbar, da es immer im Gemisch mit anderen brennbaren Gasen auftritt. 1 Vol. Acetylen gibt bei seiner Verbrennung 2 Vol. Kohlensäure. Bei der Verbrennung verschwinden auf 2 Vol. Acetylen 3 Vol.

Man bestimmt es zweckmäßig durch Einleiten in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, wobei ein rotbraun gefärbter Niederschlag entsteht.

Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus, bis das Filtrat farblos abläuft.

Da das Acetylenkupfer bei 95° explodiert, so berechnet man das Acetylen aus dem Kupferoxyd, welches sich aus dem Niederschlag abscheiden läßt.

Das Acetylenkupfer hat die Zusammensetzung

$$(C_2Cu_2H)_2O.$$

Zum Zweck der Kupferbestimmung übergießt man das Acetylenkupfer mit Salzsäure, wodurch sich dasselbe unter Entwickelung von Acetylen zerlegt. Da es schwierig ist, das Acetylen-

[1]) Nachfolgende Angaben sind aus Cl. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, S. 109, entnommen.

kupfer vollständig zu zersetzen, so wartet man die Reaktion nicht ganz ab, sondern verascht, ohne vorher auszuwaschen, nach dem Trocknen des Filters dasselbe sofort, löst das Kupferoxyd in einigen Tropfen Salpetersäure und vereinigt nun diese Lösung mit dem salzsauren Filtrat, welches bei der Zersetzung des Acetylenkupfers entsteht, und fällt diese Lösungen siedend mit Natronlauge. Das gebildete Kupferoxyd wird abfiltriert, geglüht und gewogen.

Nach Ilosvag[1]) gibt Acetylen einen sehr schönen roten Niederschlag, wenn man nach folgenden Verhältnissen:

I. 0,75 g ($CuCl_2 + 3\,H_2O$), 1,5 g NH_4Cl, 3 ccm (20 bis 21 Proz. NH_3), 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat;
II. 1 g ($Cu(NO_3)_2\,5\,H_2O$), 4 ccm (20 bis 21 Proz. NN_3), 3 g Hydroxylaminchlorhydrat;
III. 1 g ($CuSO_4 + 5\,H_2O$), 4 ccm (20 bis 21 Proz. NH_3), 3 g Hydroxylaminchlorhydrat

die Salze in einem 50 ccm-Meßkolben in Wasser löst und dann die nötige Menge NH_3-salzsaures Hydroxylamin zusetzt und hierauf auf 50 ccm auffüllt. Lösung hält sich ein bis zwei Tage.

Entflammungspunkt von Acetylen mit mehr als 35 Proz. Luft liegt bei 480° C.

Zersetzungstemperatur des Acetylens 780° C.

Allylen, CH_3-C$\equiv$CH.

Methylacetylen, Propin

ist ein Gas, welches stark riecht und mit rußender Flamme brennt. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gibt es einen zeisiggelben Niederschlag.

Gibt mit Silberlösung einen Niederschlag C_3H_3Ag.

Mit alkalischer Quecksilberjodidlösung oder beim Schütteln mit HgO entsteht C_3H_3Hg, unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

Mit $HgCl_2$ entsteht $3\,HgCl_2$, $2\,HgO$, $2\,C_3H_4$.

Nach Berthelot und Novak kann man Acetylen von Allylen dadurch trennen, daß man das Gemisch derselben in eine Lösung einleitet, die man erhält, indem man 20 g des käuflichen

[1]) Ber. **32**, 2697.

Cuprochlorids in 60 ccm einer 40proz. Lösung von Ammoniumchlorid einträgt und dann 80 ccm einer konzentrierten Ammoniaklösung (*s* 0,910) zusetzt. In einer solchen Lösung fällt Cuproacetylenid als braunroter Niederschlag aus, während Cuproallylenid gelöst bleibt. Leitet man das Gas durch die Waschflaschen, die mit dieser Lösung gefüllt sind, so entsteht in der ersten Waschflasche ein braunroter Niederschlag, in der zweiten ein orange gefärbter, die dritte bleibt klar; es entweicht ein Gas, welches nur noch Allylen enthält, das man in einer Waschflasche mit ammoniakalischer Silberlösung als rein weißen kristallinischen Niederschlag abscheiden kann. Ein Teil des Allylens bleibt in der Kupferlösung gelöst, es läßt sich durch Erhitzen daraus abtreiben, durch Abfiltrieren des Acetylenkupfers kann man dieses trennen. Das Allylen läßt sich mit konzentrierter Schwefelsäure absorbieren.

Cyan, C_2N_2.

Spez. Gew. 1,7968, Litergewicht 2,3229.

$$2\,\text{Vol. } C_2N_2 = 2\,\text{Vol. } C + 2\,\text{Vol. } N.$$

1 Vol. Wasser löst bei 20° 4,5 Vol. Cyangas, 1 Vol. Alkohol 20 Vol. Cyangas.

Mit dem doppelten Volumen Sauerstoff verbrennt es zu 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff.

Kalilauge absorbiert das Cyan unter Bildung von Cyankalium und cyansaurem Kali:

$$2\,CN + 2\,KOH = KCN + KCNO + H_2O.$$

Man bestimmt das Cyan, indem man es zunächst mit Kalilauge absorbiert, die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt und schwach mit Salpetersäure ansäuert.

Der Niederschlag wird abfiltriert, durch Glühen im Porzellantiegel in metallisches Silber übergeführt und gewogen.

Kleine Mengen C_2N_2 kann man nach Schönbein-Pagenstecher mit einem Papier nachweisen, das man mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung (1 : 1000) und nach dem Trocknen mit einer 3proz. Guajakharztinkturlösung oder der Lösung von reiner Guajaconsäure tränkt. C_2N_2, HCN, N_2O_3, Ozon färben dasselbe blau. Nach Kunz-Krause[1]) wirken CH_4, C_2H_4, C_2H_2, CO und CO_2

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 652.

nicht auf das Papier ein. Man benutzt am besten ein frisch bereitetes Papier, welches man erhält, wenn man 10 ccm einer Kupferlösung (1:1000) mit 15 ccm Alkohol versetzt, dem man vorher ein Körnchen Guajaconsäure zugesetzt hat. Man kann auch das Gas durch die Lösung leiten.

Kunz-Krause hat ferner gefunden, daß man ein ausgezeichnetes Reagens auf Cyan und HCN in einer frisch bereiteten Lösung hat, die man erhält, wenn man 2 ccm kalt gesättigter wässeriger Lösung von Pikrinsäure mit 18 ccm Alkohol und 5 ccm einer 15 proz. Kalilauge versetzt.

Cyanhaltiges Leuchtgas gibt damit eine ziegelrote Trübung, beim Stehen scheidet sich ein tief purpurrotes Öl am Boden ab. Die Reaktion beruht auf der Bildung von Isopurpursäure $C_8H_5N_5O_6$.

Spuren von Kohlenstoff enthaltenden Gasen können spektralanalytisch durch die grünen und blauen Linien mit den Wellenlängen 518,5, 560,5 und der Bande 483,5 nachgewiesen werden.

Cyanwasserstoff, HCN.

Spez. Gew. 0,9359, Litergewicht 1,2096.

Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Kalilauge absorbiert es leicht unter Bildung von Cyankalium.

Starke Säuren, besonders Salzsäure und Schwefelsäure, zersetzen die Cyanwasserstoffsäure unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniak.

Man weist es nach [1]), indem man zu einer Lösung von Blausäure und Cyankalium Eisenvitriol und einen Tropfen Eisenchlorid gibt, mit Kalilauge versetzt, wenn die Lösung nicht an sich alkalisch war, gelinde erwärmt und dann mit Chlorwasserstoffsäure ansäuert, worauf die Abscheidung des tiefblauen Niederschlages von Berlinerblau erfolgen muß.

Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit Schwefelammonium bis zur eintretenden Gelbfärbung versetzt, hierauf Ammoniak oder besser einen Tropfen Natronlauge zufügt und so lange erwärmt, bis das überschüssige Schwefelammonium verflüchtigt und die Lösung wieder farblos geworden ist, so bildet sich sulfocyansaures Ammonium bzw. Natrium, welches nach dem

[1]) Cl. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase.

Ansäuern der Flüssigkeit mit Eisenchlorid die charakteristische blutrote Färbung gibt.

Man bestimmt die Cyanwasserstoffsäure, indem man dieselbe zuerst mit Kalilauge absorbiert und genau, wie beim Cyan angegeben, mit Silberlösung fällt.

Es entspricht die Reaktion der folgenden Gleichung:

$$HCN + KOH = KCN + H_2O$$
$$KCN + AgNO_3 = AgCN + KNO_3$$
$$CN = Ag.$$

Schwefelwasserstoffgas, H_2S.

Spez. Gew. 1,1777, Litergewicht 1,5226. Siedep. — 81,8°, Schmelzp. — 85°.

$$2\,\text{Vol. } H_2S = 2\,\text{Vol. } H + 1\,\text{Vol. } S.$$

Nach den Versuchen von Bunsen absorbiert Wasser

bei	2°	4,2473 Vol. H_2S
„	9,8°	3,5446 „ „
„	14,6°	3,2651 „ „
„	19°	2,9050 „ „

Die Absorption beträgt zwischen 2 und 43,3°, nach dessen Berechnung bei t^0 für 1 Vol. Wasser $= 4{,}3706 - 0{,}083\,687\,t + 0{,}000\,521\,3\,t^2$ Vol. H_2S. Alkohol nimmt nach demselben Forscher zwischen 1 und 22° bei t^0 für 1 Vol. Wasser auf:

$$= 17{,}891 - 0{,}655\,98\,t + 0{,}006\,61\,t^2.$$

1 Vol. Schwefelwasserstoff braucht $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff zu seiner Verbrennung und gibt damit 1 Vol. schwefligsaures Gas.

Schwefelsäureanhydrid gibt mit Schwefelwasserstoff Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel:

$$2\,SO_3 + H_2S = H_2SO_4 + SO_2 + S.$$

Kalilauge und die Lösung sehr vieler schwerer Metalle absorbieren ihn und geben die entsprechenden Verbindungen[1]).

Eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol in einer Mischung von 200 g Wasser und 200 g konzentrierter Schwefelsäure hat einen zulässigen Absorptionswert von 2,2.

Tritt Schwefelwasserstoff in irgendwie erheblicher Menge gasförmig auf, so verrät er sich schon durch seinen Geruch. Sicherer

[1]) Cl. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase.

erkennt man ihn durch Einführung eines Streifens sogenannten Bleipapiers in das zu untersuchende Gasgemenge. Beim Vorhandensein der geringsten Mengen Schwefelwasserstoff überzieht sich das Papier mit einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei.

Konzentrierte Salpetersäure, die Lösungen der Chromsäure, der Übermangansäure, des Eisenoxyds, des Chlors, Broms, Jods und der Sauerstoffsäuren dieser Salzbildner bewirken sofortige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs unter Ausscheidung des Schwefels, welcher bei Gegenwart eines Überschusses der gedachten Halogene schließlich auch angegriffen und ganz oder teilweise in Schwefelsäure umgewandelt wird.

Um Schwefelwasserstoff quantitativ zu bestimmen, saugt man gemessene Quantitäten von Gas (s. Fig. 70) nach dem Vorschlag von Dupasquier durch eine Lösung von Jod in Jodkalium, der man etwas Stärkekleister zugesetzt hat, und unterbricht die Operation, sobald die Flüssigkeit farblos wird.

Die Zersetzung erfolgt nach der Formel:

$$H_2S + 2J = 2HJ + S,$$

doch ist dies nur sicher der Fall, wenn man sich ganz verdünnter Lösungen bedient und die Lösung vor dem direkten Sonnenlicht schützt.

R. Fresenius[1]) bestimmt Schwefelwasserstoff gewichtsanalytisch, indem er die fraglichen Gase erst mittels Chlorcalcium trocknet und dann in U-förmigen Röhren, welche zu $^5/_6$ mit Kupfervitriolbimsstein, zu $^1/_6$ (am Ausgangsende) mit Chlorcalcium gefüllt sind, von demselben befreit. Der Kupfervitriolbimsstein wird folgendermaßen bereitet: Man übergießt in einer kleinen Porzellanschale 60 g Bimsstein in erbsengroßen Stückchen mit einer heißen, konzentrierten Lösung von 30 bis 35 g Kupfervitriol, bringt die Masse unter stetem Umrühren zur Trockne, setzt die Schale dann in ein Luft- oder Ölbad, dessen Temperatur zwischen 150 und 160° C erhalten wird, und läßt sie etwa vier Stunden darin. Ein Röhrchen, welches etwa 14 g Kupfervitriolbimsstein enthält, nimmt ungefähr 2 g Schwefelwasserstoff auf. Man wendet der Sicherheit halber immer zwei solcher Absorptionsröhren an. Weniger scharf getrockneter Kupfervitriolbimsstein nimmt eine

[1]) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., **1**, 505.

weit kleinere Menge Schwefelwasserstoff auf, stärker — bis zum Entweichen des Hydratwassers — getrockneter veranlaßt Zersetzung von Schwefelwasserstoff und Auftreten von schwefliger Säure.

Man kann den Schwefelwasserstoff auch bestimmen, indem man die Gase durch eine Lösung von Bromwasser leitet und die so gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausfällt und als schwefelsauren Baryt wiegt.

Nach Bunsen[1]) kann man den Schwefelwasserstoff eines Gasgemisches von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffen usw. mit Kugeln von Braunstein bestimmen. Man schlämmt den reinsten Braunstein zu einem möglichst feinen und gleichförmigen Pulver, rührt dieses in destilliertem Wasser zu einem dünnen Brei an und formt in einer mit Öl abgeriebenen Kugelform Kugeln daraus. Die Kugeln werden nach dem Trocknen im Luftbad mit einer konzentrierten sirupdicken Lösung von Phosphorsäure bestrichen.

Schweflige Säure, SO_2.

Spez. Gew. 2,2638, Litergewicht 2,9266. Schmelzp. — 72,7°, Siedep. — 8°; spezifisches Gewicht der flüssigen schwefligen Säure bei — 10° 1,4616, — 20° 1,49.

$$2 \text{ Vol. } SO_2 = 1 \text{ Vol. } S + 2 \text{ Vol. } O.$$

In Wasser ist die schweflige Säure leicht löslich.

Nach Sims lösen sich in 1 Vol. Wasser bei 760 mm Druck:

bei	7°	61,65 Vol. SO_2
„	20°	36,43 „ „
„	39,8°	20,5 „ „
„	50°	15,62 „ „

1 Vol. Wasser nimmt bei 0,76 m Druck und der Temperatur zwischen 0 und 20°, bei $t° = 79{,}789 - 2{,}6077\,t + 0{,}029\,349\,t^2$ Vol. schwefligsaures Gas auf und 1 Vol. der gesättigten wässerigen Lösung enthält dann bei $t° = 68{,}861 - 1{,}870\,25\,t + 0{,}012\,25\,t^2$ Vol. gasförmige Säure. Für Temperaturen zwischen 21 und 40° ist der Absorptionskoeffizient $= 75{,}182 - 2{,}1716\,t + 0{,}019\,03\,t^2$ und der Gehalt der wässerigen gesättigten Säure an Gas ist dann

$$60{,}952 - 1{,}388\,98\,t + 0{,}007\,26\,t^2 \text{ Vol.}$$

[1]) Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 111.

In der bei 0° gesättigten Lösung scheidet sich ein Hydrat in Kristallen aus, welches zwischen 1 bis 2° ohne Entwickelung von Gas schmilzt und wahrscheinlich die Formel $H_2SO_3 + 14\,H_2O$ hat.

Die Lösung des Gases reagiert stark sauer und rötet daher blaues Lackmuspapier, was das vollständig trockene Gas nicht tut, da es erst durch Verbindung mit Wasser zu schwefliger Säure, H_2SO_3, wird.

Durch Druck oder Kälte verdichtet sich das Gas zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit, welche bei — 8° siedet.

1 Vol. Alkohol nimmt nach Carius bei 760 mm Druck bei $t^0 = 328{,}62 - 16{,}95\,t + 0{,}3119\,t^2$ Vol. schweflige Säure auf, das spezifische Gewicht der Lösung ist dann $1{,}119\,37 - 0{,}014\,091\,t + 0{,}000\,257\,t^2$. Die bei 0° gesättigte alkoholische schweflige Säure enthält 216,4 Vol. Gas.

Alkalien absorbieren schweflige Säure sehr lebhaft unter Wärmeentwickelung.

Nach Berthelot kann SO_2 auch mit PbO_2 absorbiert werden.

Man bestimmt die schweflige Säure entweder, indem man ein gemessenes Volumen durch eine wässerige Bromlösung leitet und die so entstehende Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällt, oder indem man mißt, wieviel Gas notwendig ist, um eine Jodlösung von bekanntem Gehalt zu entfärben.

Die Reaktion verläuft in letzterem Fall in wässeriger Lösung nach folgender Gleichung:

$$SO_2 + 2\,J + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ,$$

solange die Flüssigkeit nicht mehr als 0,04 Proz. SO_2 enthält (Bunsen).

Von Reich ist diese Methode zur Bestimmung der schwefligen Säure in den Röstgasen durchgearbeitet worden. (Siehe Gase der Schwefelsäurefabrikation.)

1 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung ist = 0,0032 g = 1,14 ccm SO_2.

Kohlenoxysulfid, COS.

Spez. Gew. 2,0752, Litergewicht 2,6829, kritische Temperatur 105°, kritischer Druck 65,1. Siedepunkt unter 1 Atm. — 47,5°. Der Druck des flüssigen Gases bei 17,4° ist 8 kg pro Quadratzentimeter. 1 ccm Wasser absorbiert bei 13,5° und 756 mm 0,8 ccm.

1 g COS entwickelt bei seiner Verbrennung 1930 Cal.

Da die Bedingungen für die Entstehung des Kohlenoxysulfids überall gegeben sind, wo Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure bei schwacher Glühhitze zusammentreffen, so ist es wahrscheinlich, daß dasselbe bei den Destillationsprozessen der Kohlen und des Petroleums, sowie bei vulkanischen Ausbrüchen auftritt, so daß es zu den verbreitetsten vorkommenden Gasen gehören dürfte.

Das Arbeiten mit COS bietet besondere Schwierigkeiten, da es sich besonders unter Mitwirkung des Lichtes sehr leicht in Berührung mit Wasser in alkalischen oder sauren Lösungen zersetzt.

Ganz reines COS ist ungefärbt und sehr giftig. Wasser nimmt seinen Geruch und einen süßen prickelnden Geschmack an. Es ist wahrscheinlich in manchen Schwefelquellen enthalten.

1 Vol. Kohlenoxysulfid bedarf $1^1{}_2$ Vol. Sauerstoff zu seiner Verbrennung und gibt 1 Vol. CO_2 und 1 Vol. SO_2. Dieses Gemenge verpufft mit lautem Knall und brennt mit blendend weißer, chemisch sehr wirksamer Flamme. Mit 7 Vol. Luft brennt es nach Cl. Winkler[1]) ruhig ab.

Im verdichteten Zustand läßt sich das Gas unbegrenzte Zeit aufbewahren. COS-haltige Gase müssen so gemessen werden, daß sie nur kurze Zeit mit Wasser in Berührung kommen. Gasförmiges trockenes COS wird vom Licht nicht verändert.

Leitet man Kohlenoxysulfid durch erhitzte alkalische Erden, Alkalien oder eine Schicht glühenden Natronkalkes, so wird es vollkommen absorbiert:

$$COS + 2\,CaO = CaS + CaCO_3.$$

Ein durch den elektrischen Strom glühend gemachter Platindraht zersetzt es vollständig ohne Volumenänderung in Schwefel und Kohlenoxyd.

Ein gutes Absorptionsmittel ist nach P. Klason[2]) 1 Tl. KOH, 2 Tle. Wasser, versetzt mit dem gleichen Volumen Alkohol. Der zulässige Absorptionswert ist 18.

In einem Gemisch von Luft und Kohlenoxysulfid läßt sich dasselbe durch Verbrennung quantitativ bestimmen, auch bei Arbeiten über wässerigen Flüssigkeiten, wenn man die Gesamtkontraktion mißt, die entsteht durch die Verbrennung und nach-

[1]) Cl. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase.

[2]) P. Klason, Journ. prakt. Chem. (N. F.) **36**, 64—74.

folgende Absorption der gebildeten schwefligen Säure und Kohlensäure mit Kalilauge. Die Kontraktion ist das $2^1/_2$fache des vorhandenen Kohlenoxysulfids.

In seinen Gemischen mit Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bestimmt man das Kohlenoxysulfid in der Weise, daß man erst mit saurer Kupfervitriollösung den Schwefelwasserstoff absorbiert und hierauf durch Glühen das Kohlenoxysulfid in Kohlenoxyd und Schwefel zersetzt, das Kohlenoxyd mit salzsaurer Kupferchlorürlösung absorbiert und dann die etwa vorhandene Kohlensäure mit Ätzkali bestimmt.

Das Glühen kann in den S. 114 beschriebenen Apparaten geschehen. Sollte dabei eine Verstopfung durch erstarrten ausgeschiedenen Schwefel eintreten, so braucht man diese Stelle nur auf 120° zu erhitzen und dadurch den Schwefel zum Schmelzen zu bringen.

Das Volumen des gefundenen Kohlenoxyds entspricht genau dem des Kohlenoxysulfids. Da das Kohlenoxysulfid von salzsaurer Kupferchlorürlösung nicht absorbiert wird, so kann man es mit diesem Reagens von Kohlenoxyd trennen.

Wegen der großen Löslichkeit all der in Frage kommenden Gase und wegen der leichten Zersetzbarkeit des Kohlenoxysulfids sind derartige Bestimmungen immer mit erheblichen Fehlern behaftet, so daß es ganz unmöglich ist, eine sehr große Genauigkeit zu erreichen.

Ein künstlich hergestelltes Gasgemisch von

44,3 Proz. COS,
37,6 „ H_2S,
14,2 „ CO_2,
3,9 „ (N + O + H)

ergab bei der Analyse die folgenden Werte:

62,2 ccm Gas, mit 15 ccm saurer Kupfersulfatlösung behandelt, ergaben 39,8 ccm entsprechend 22,4 ccm H_2S oder 36,0 Proz. Nach dem Glühen trat eine Volumenverminderung auf 39,1 ccm ein. Nach der Absorption mit salzsaurer Kupferchlorürlösung 13,5 ccm entsprechend 25,6 ccm COS gleich 51 Proz. COS.

Nach der Absorption mit Ätzkali verblieben 5,5 ccm entsprechend 8 ccm CO_2 oder 12 Proz. CO_2.

Die Werte lehren, daß die Genauigkeit nur gering ist, welche bei der Trennung dieser Gase durch Absorptionen erreicht werden kann.

Von CS_2 läßt sich COS durch Triäthylphosphin trennen. Da der CS_2 aber mit diesem Reagens eine feste Verbindung gibt, die sich nur sehr wenig in Triäthylphosphin löst, so verwendet man besser eine Lösung von 1 Tl. Triäthylphosphin in 9 Tln. Pyridin und 10 Tln. Nitrobenzol.

Die gasförmig mitgeführten Dämpfe dieser Mischung lassen sich durch Abkühlung auf -10 bis 20^0 entfernen. Die zulässigen Absorptionswerte der in Frage kommenden Reagenzien sind die folgenden:

Angewendetes Reagens	Zulässige Absorptionswerte		
	Kohlenoxysulfid	Schwefelwasserstoff	Schwefelkohlenstoff
Chloroform	—	—	2—3
1 Triäthylphosphin 9 Chloroform	—	—	16
Pyridin	1,1	4—5	9
1 Triäthylphosphin 9 Pyridin 10 Nitrobenzol	3	26	26
Nitrobenzol	3	2	46
1 Tl. Ätzkali in 2 Tln. Wasser zur Hälfte mit H_2S gesättigt, dann zusammengegossen	—	—	1
Eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol in einer Mischung von 200 g Wasser und 200 g konzentrierter Schwefelsäure	—	2,2	—

Chlor, Cl.

Spez. Gew. 2,4501, Litergewicht 3,1674, Atomgewicht 35,46. Kritische Temperatur $+146^0$, kritischer Druck 95,5 Atm. Siedepunkt bei 1 Atm. Druck $-33{,}6^0$, spezifisches Gewicht des flüssigen Chlors $s = 1{,}557$.

Chlorgas ist in Wasser ziemlich löslich. Ein Teil kaltes Wasser löst ungefähr zwei Raumteile Chlor auf, heißes Wasser weniger. Die Absorptionen erfolgen nach den Versuchen von Roscoe nicht entsprechend den Absorptionsgesetzen.

Nach Schönfeld absorbiert ein Raumteil Wasser die nachstehenden Raumteile von Chlor:

10^0	2,5852	30^0	1,7499
15^0	2,3681	35^0	1,5550
20^0	2,1565	40^0	1,3656
25^0	1,9504		

Das Chlor wird nach dem Vorgang von Bunsen am besten dadurch bestimmt, daß man es durch eine Lösung von Jodkalium leitet und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron zurücktitriert:

$$Cl + KJ = KCl + J$$
$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Man kann das Chlor auch mit Kali- oder Natronlauge absorbieren, in der Kälte bildet sich dann aus verdünnten Lösungen unterchlorigsaures Kalium:

$$2\,KOH + 2\,Cl = KClO + KCl + H_2O.$$

In heißen konzentrierten Lösungen erhält man chlorsaures Salz:

$$6\,KOH + 6\,Cl = 5\,KCl + KClO_3 + 3\,H_2O.$$

Das gebildete unterchlorigsaure Salz kann man nach R. v. Wagner nach Zusatz von Jodkalium und Salzsäure mit unterschwefligsaurem Natrium titrieren.

Ist in einer Flüssigkeit freies Chlor neben Salzsäure, so kann man nach Fresenius beide nebeneinander in folgender Weise bestimmen.

Man versetzt einen gewogenen Teil der Flüssigkeit mit wässeriger schwefliger Säure, so daß letztere vorwaltet, fügt nach einiger Zeit Salpetersäure und dann etwas chromsaures Kali zu, um den Überschuß der schwefligen Säure zu zerstören, und fällt die Gesamtmenge des Chlors als Chlorsilber.

Bestimmt man jetzt in einer zweiten Portion der Flüssigkeit die Menge des freien Chlors mittels Jodkalium, so ergibt die Differenz die Quantität des gebundenen.

Will man die Bestimmung der Gesamtmenge des Chlors ebenfalls durch Titration ausführen, so absorbiert man die Gase mit Natronlauge, setzt dann schweflige Säure, nach einiger Zeit Salpetersäure und etwas chromsaures Kali zu und neutralisiert hierauf die Flüssigkeit durch Einwerfen von kohlensaurem Kalk.

Da nach dieser Operation alles Chlor als Chlorid vorhanden und die Flüssigkeit neutral ist, so kann man nun mit neutraler Silberlösung unter Anwendung von chromsaurem Kali als Indikator nach Mohr titrieren.

Chlorwasserstoff, HCl.

Spez. Gew. 1,2684, Litergewicht 1,6398. Siedep. $-82{,}9^\circ$, Schmelzp. $-111{,}3^\circ$, spezifisches Gewicht des verflüssigten Chlorwasserstoffs 1,27.

$$2\,\text{Vol. HCl} = 1\,\text{Vol. Cl} + 1\,\text{Vol. H.}$$

Chlorwasserstoffgas löst sich sehr leicht in Wasser, Eis und Kristallwasser haltenden Salzen, wie Glaubersalz, Kupfervitriol, Magnesiumsulfat, Borax usw.

Nach Roscoe und Dittmar lösen sich bei 0° 503 Raumteile Chlorwasserstoffgas in einem Raumteil Wasser. Die Gewichtsmengen des Gases, welche sich unter einem Druck von 760 mm in 1 g Wasser bei verschiedenen Temperaturen lösen, sind in folgender Tabelle angegeben:

Temperatur °C	HCl	Temperatur °C	HCl
0	0,825	32	0,665
4	0,804	36	0,649
8	0,783	40	0,633
12	0,762	44	0,618
16	0,742	48	0,603
20	0,721	52	0,589
24	0,700	56	0,575
28	0,682	60	0,561

Alkohol löst bei mittleren Temperaturen pro Volumen

327 Vol. HCl.

Bei einem Druck von 30 bis 40 Atm. verdichtet sich das Gas zu einer farblosen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit.

Ist neben Chlorwasserstoff kein anderes saures Gas enthalten, so kann man dasselbe einfach dadurch bestimmen, daß man es durch eine abgemessene Menge einer Normalalkalilösung saugt und dann mit einer Säure zurücktitriert.

Eine sehr genaue Bestimmung erhält man, wenn man die Salzsäure mit chlorfreiem Alkali absorbiert und nach erfolgtem Ansäuern mit Silberlösung fällt und als Chlorsilber wiegt.

Nach J. Volhard[1]) bringt man in einen passenden Absorptionsapparat einige Tropfen Rhodanammonium oder Rhodankalium, etwas Eisenalaunlösung und eine gemessene Menge einer $^1/_{10}$-Silberlösung. Beim Durchleiten salzsäurehaltiger Gase wird diese gebunden und Chlorsilber gebildet. Das Ende der Reaktion erkennt man an der blutroten Färbung, die dadurch entsteht, daß das vorhandene Rhodansilber, nachdem alles salpetersaure Silber in

[1]) J. Volhard, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1871, S. 171; 1878, S. 482.

Chlorsilber umgewandelt ist, sich ebenfalls zerlegt und Rhodaneisen entsteht. Man mißt das Volumen des Gases und berechnet dann den Gehalt desselben an Chlorwasserstoff.

Chlormethyl, CH_3Cl.

Siedet bei $-24{,}1^0$ bei 760 mm Druck. Nicht löslich in Kalilauge, wenig löslich in Wasser. 1 Wasser löst 4 Vol., Alkohol löst 1 Vol. 35 Vol., Essigsäure 1 Vol. 40 Vol.:

$$CH_3Cl + 3\,O = CO_2 + HCl + H_2O.$$

Siliciumfluoroform, $SiHF_3$[1]).

Siedep. $-80{,}2^0$ bei 758,5 mm Druck, Schmelzp. -110^0.

Das Gas ist brennbar.

$$12\,SiHF_3 + 6\,O_2 = 3\,SiF_4 + 3\,SiO_2 + 4\,H_2SiF_6 + 2\,H_2SiO_3,$$

mit Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$2\,SiHF_3 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + H_2SiF_6 + 2\,H_2.$$

Fluorsilicium, SiF_4.

Spez. Gew. 3,604 69, Litergewicht 4,664 14.

$$2 \text{ Vol. } SiF_4 = 1 \text{ Vol. Si} + 4 \text{ Vol. F.}$$

Sublimationsp. -90^0 bei 759 mm Druck.

Das Fluorsiliciumgas wird unter Zersetzung vollkommen von Wasser aufgenommen:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 2\,H_2SiF_6.$$

Diese zur quantitativen Fluorbestimmung von R. Fresenius[2]) benutzte Reaktion läßt sich möglicherweise für die Bestimmung des Fluorsiliciums in Gasen verwerten, doch ist bis jetzt keine brauchbare Methode ausgearbeitet. Das bei Schmelzprozessen wahrscheinlich auftretende Fluorsilicium ist immer mit großen Massen von Wasserdampf, Staub und schwefliger Säure zusammen, so daß dadurch die Bestimmung äußerst schwierig wird.

Nitrosylfluorid, NOF[3]).

Farbloses Gas, welches bei ungefähr -134^0 schmilzt, bei -56^0 siedet, greift trockenes Glas nicht an, reagiert stark mit nassem Glas, ist sehr reaktionsfähig, greift Gummi stark an.

---

[1]) Ruff, Ber. 1905, S. 53.

[2]) Fresenius, Quantitative chemische Analyse, 6. Aufl., S. 431.

[3]) Ruff, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **47**, 190 (1905).

Nitrylfluorid, NO_2F. — Thionylfluorid, SOF_2[1]).

Siedep. -30^0 bei 760 mm.

Phosphorwasserstoff, H_3P.

Spez. Gew. 1,175 52, Litergewicht 1,521 02.

$$2 \text{ Vol. } H_3P = {}^1{}_2 \text{ Vol. } P + 3 \text{ Vol. } H.$$

Der Phosphorwasserstoff ist ein farbloses Gas, das sehr unangenehm, wie faule Fische, riecht und sehr giftig ist. Das reine Gas entzündet sich erst über 100^0, doch ist die Reibung eines Stöpsels einer Glasflasche oft schon genügend, um es zur Entzündung zu bringen. Mit reinem Sauerstoff läßt es sich ohne Veränderung mischen, bringt man aber das Gemenge plötzlich unter einen verminderten Druck, so tritt Explosion ein. Es fängt Feuer, wenn es mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure, den Dämpfen von Chlor oder Brom in Berührung kommt.

Phosphorwasserstoff ist etwas in Wasser löslich, 1 Vol. absorbiert ungefähr 0,02 Vol., und erteilt ihm seinen Geruch und widrigen Geschmack. Im Licht zersetzt sich die Lösung unter Entweichung von Wasserstoff und Abscheidung von amorphem Phosphor. Durch den elektrischen Funken wird es zersetzt in Phosphor und Wasserstoff, dessen Volumen genau das Anderthalbfache des ursprünglichen beträgt.

Phosphorwasserstoff verbindet sich wie das Ammoniak mit Metallchloriden, Aluminiumchlorid, Zinnchlorid, Antimonchlorid.

Durch Bleipapier läßt sich das Gas nicht nachweisen, sehr leicht dagegen durch einen mit Silbernitrat getränkten Papierstreifen, welcher sich sofort schwärzt, indem sich metallisches Silber ausscheidet und Phosphorsäure bildet.

Man kann den Phosphorwasserstoff bestimmen, indem man das fragliche Gas durch eine Lösung von Bromwasser oder unterchlorigsaurem Natron[2]) saugt und dann mit Magnesiamischung als phosphorsaure Ammoniakmagnesia die gebildete Phosphorsäure fällt und wiegt. Hat man sich einer Silberlösung zur Absorption bedient, so muß man erst den Silberüberschuß mit Salzsäure ausfällen.

[1]) Ruff, Ber. 1905, S. 553.

[2]) Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 651.

Die so gebildete Phosphorsäure kann man auch mit molybdänsaurem Ammoniak nachweisen.

Eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür absorbiert nach J. Riban[1]) den Phosphorwasserstoff.

Das beste Absorptionsmittel, um Phosphorwasserstoff im Acetylengas zu bestimmen, ist eine schwefelsaure Lösung von Kupfervitriol[2]) (siehe Acetylengas).

Arsenwasserstoff, H_3As.

Spez. Gew. 2,649, Litergewicht 3,483.

$$2 \text{ Vol. } H_3As = \tfrac{1}{2} \text{ Vol. As} + 3 \text{ Vol. H.}$$

Der Arsenwasserstoff ist ein widerlich riechendes sehr giftiges Gas, welches mit bläulicher Flamme unter Bildung weißer Wolken von Arsentrioxyd brennt. Beim Durchleiten durch eine stark erhitzte Röhre zersetzt er sich unter Bildung eines glänzenden Spiegels von Arsen.

Wenn Arsenwasserstoff über glühendes Kupferoxyd geleitet wird, so bilden sich Wasser und Kupferarsenid; man kann so den Arsenwasserstoff leicht qualitativ bestimmen. Leitet man Arsenwasserstoff über erhitzte Metalle, Zinn, Kalium, Natrium, so bilden sich Arsenide und Wasserstoff wird frei.

Aus Lösungen von Gold- und Silbersalzen fällt Arsenwasserstoff die Metalle:

$$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,HNO_3 + 12\,Ag.$$

Die filtrierte Lösung gibt dann beim Überschichten mit Ammoniakflüssigkeit einen gelben Ring von arsenigsaurem Silber. Die kleinsten Quantitäten von Arsenwasserstoff lassen sich so noch nachweisen.

Wasser absorbiert fünf Raumteile.

Brom, Chlor, Jod wirken zersetzend.

Man bestimmt den Arsenwasserstoff sehr zweckmäßig in der Weise, daß man denselben mit Silberlösung zersetzt, den Überschuß des Silbers mit Salzsäure ausfällt, filtriert und nach dem Erwärmen mit Magnesiamischung das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia fällt, als $Mg_2As_2O_7$ wiegt.

---

[1]) J. Riban, Compt. rend. 88, 581.

[2]) Hempel u. Kahl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 53.

Aus Schwefelwasserstoff kann man den Arsenwasserstoff vollständig entfernen, indem man das Gemisch beider durch eine Röhre, welche Stückchen von Jod enthält, leitet.

Antimonwasserstoff, H_3Sb.

Spez. Gew. 4,3287, Litergewicht 5,6.

$$2 \text{ Vol. } H_3Sb = 3 \text{ Vol. } H + {}^1/_2 \text{ Vol. Sb.}$$

Wasser absorbiert etwa 4 bis 5 Vol. bei 10°. Antimonwasserstoff verbrennt mit grünlicher Flamme und weißem Rauch zu Antimonoxyd.

Leitet man das Gas durch eine glühende Glasröhre, so setzt sich dicht hinter der erhitzten Stelle metallisches Antimon als glänzender Spiegel ab.

Leitet man Antimonwasserstoff durch Silbernitratlösung, so scheidet sich schwarzes Silberantimonid, $SbAg_3$, aus, dem metallisches Silber beigemischt ist.

Schwefel unter Einfluß des Lichtes oder beim Erhitzen über 100° zersetzt das Gas und überzieht sich mit orangerotem Antimonsulfid:

$$2\,SbH_3 + 6\,S = Sb_2S_3 + 3\,H_2S.$$

Schwefelwasserstoff wirkt im Licht ähnlich:

$$2\,SbH_3 + 3\,H_2S = Sb_2S_3 + 6\,H_2.$$

Konzentrierte Salpetersäure, übermangansaures Kali wirken oxydierend.

Bleipapier wird nicht geschwärzt.

Man bestimmt Antimonwasserstoff, indem man das fragliche Gas durch Silberlösung leitet, das gebildete Antimonsilber abfiltriert und mit Schwefelammonium digeriert. Das Antimon geht dann als Ammoniumsulfantimonit in Lösung und kann dann nach dem Ausfällen als Schwefelantimon oder nach Überführung in antimonsaures Antimonoxyd gewogen werden.

Dritter Teil.

Anwendungen der Gasanalyse.

Erster Abschnitt.

Verbrennungsgase. — Rauchgase.

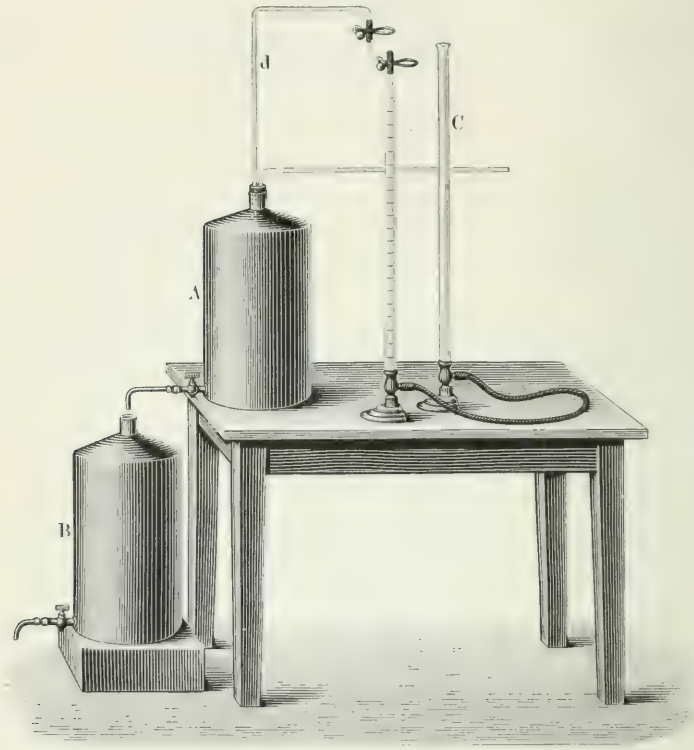
Da in sehr vielen Industrien die Unkosten, welche durch den Verbrauch von Brennmaterialien erwachsen, von maßgebendem Einfluß für die Rentabilität derselben sind, so ist es von besonderer Wichtigkeit, alle größeren Feuerungen regelmäßig zu untersuchen. Eine Feuerung wird um so günstiger betrieben sein, je geringer der Luftüberschuß ist, der bei vollständiger Verbrennung in Anwendung kommt. Bei sehr vielen Kesselanlagen, die im übrigen sehr gut konstruiert erscheinen, findet man bei der Untersuchung, daß man einen enormen Überschuß von Luft anwendet und dementsprechend eine sehr große Quantität Wärme unbenutzt durch den Schornstein gehen läßt. Da man den Verbrennungsgasen die Wärme nie ganz entziehen kann, sondern ihnen immer eine gewisse Menge lassen muß, damit sie sich schnell genug durch den Schornstein bewegen, so wird natürlich eine ganz unverhältnismäßig große Menge Wärme verloren, wenn der Zug in der Feuerung zu groß ist. Selbst der geschickteste Heizer wird nicht imstande sein, aus dem Aussehen des Feuers allein den Gang desselben vollständig beurteilen zu können. Es ist durchaus zweckmäßig, eine Einrichtung zu treffen, welche kontinuierlich Feuerungsgase absaugt und dem Heizer eine Prämie zu gewähren, die um so höher ist, je weniger Sauerstoff die abgehenden Gase enthalten.

Für die Beurteilung der Verbrennung ist es vollkommen ausreichend, nichts als eine Sauerstoffbestimmung zu machen, da

selbstverständlich die Menge aller anderen Verbrennungsprodukte in einer bestimmten Abhängigkeit davon steht, vorausgesetzt, daß die Anlage nicht ganz dicke Rauchwolken entsendet, also anstatt zu brennen überhaupt nur schwelt.

Das Rohr, welches die Gase entnimmt, ist unter Berücksichtigung der S. 1 entwickelten Gesichtspunkte an einer passenden

Fig. 108.



Stelle des Rauchkanales einzusetzen. Man verbindet dasselbe zweckmäßig mit einem aus gewöhnlichem Zinkblech hergestellten Flaschenaspirator von der Form der Zeichnung Fig. 108.

Läßt man dann das Wasser tropfenweise aus der Flasche *A* nach *B* laufen, so kann man es leicht so einrichten, daß in einer Zeit von 6, 12 oder 24 Stunden der Aspirator einmal abläuft. Die Analyse der aufgesaugten Gasprobe gibt dann Aufschluß über die mittlere Zusammensetzung der Feuerungsgase. Das Rohr *d*,

welches bis etwa in die Mitte der Blechflasche reicht, dient zur Entnahme des Gases mittels der Gasbürette.

Gut geführte Feuerungsanlagen sollen nicht mehr als etwa 8 Proz. freien Sauerstoff enthalten. Die Feuerungsanlage ist bei dem heutigen Stande der Technik ausgezeichnet, wenn die Flammengase nur 3 bis 4 Proz. Sauerstoff haben.

Will man durch die Analyse einen weiteren Aufschluß über die Feuerungsgase erlangen, so verfährt man genau so, wie bei der Analyse der Generatorgase angegeben ist.

Die Rauchgase bestehen gewöhnlich nur aus Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff. Alle anderen Gasarten sind nur in ganz geringen Quantitäten darin. Bei sehr häufig wiederholten Untersuchungen hat der Verfasser immer nur Spuren von Kohlenoxyd, schweren Kohlenwasserstoffen und Sumpfgas gefunden.

Hiernach sind zur Kontrolle eines Dampfkessels folgende Apparate nötig:

1. Ein Flaschenaspirator mit den nötigen Röhren zur Entnahme der Gase.
2. Eine einfache Gasbürette.
3. Eine Pipette für feste Absorptionsmittel, gefüllt mit Phosphor, in einem lichtdichten Kasten aufbewahrt.

Um ohne jede Untersuchung augenblicklich ein Urteil über den Zustand einer Feuerung zu erhalten, kann man sich auch ganz zweckmäßig einer Einrichtung bedienen, die das spezifische Gewicht der entweichenden Flammengase anzeigt.

Dabei ist es nötig, daß mittels einer Aspiratorvorrichtung, einer Dampf- oder Wasserstrahlluftpumpe, kontinuierlich die fraglichen Gase durch die Apparate gesaugt werden. Ehe die Gase in die Apparate eintreten, müssen sie durch Wattefilter von mitgerissener Flugasche und Ruß und durch Chlorcalcium von allem Wasserdampf befreit werden.

Es sind zu diesem Zweck eine ganze Anzahl von sogenannten Gaswagen konstruiert worden.

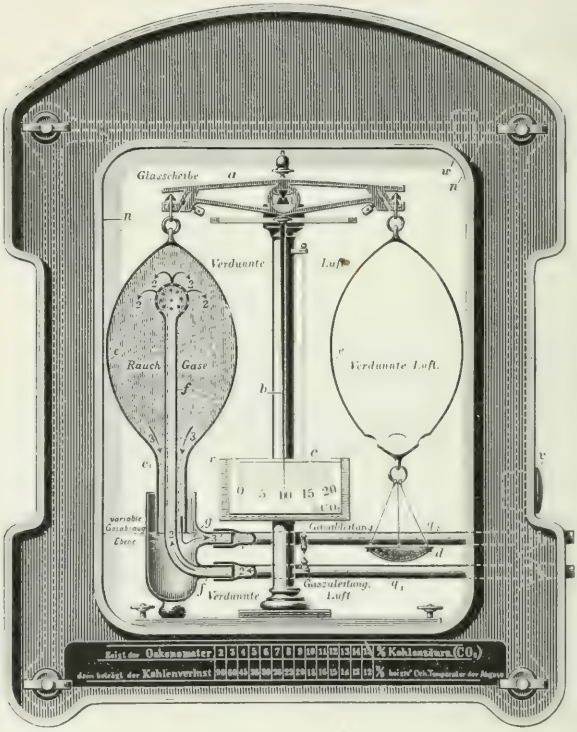
Außer der später auf S. 238 beschriebenen Luxschen Gaswage hat sich das Ökonometer von Arndt gut bewährt. Dasselbe besteht im wesentlichen aus einer feinen Wage (Fig. 109), deren Wagebalken auf der einen Seite mit einem geschlossenen Gefäß, Wageschalen und Gewichten, auf der anderen mit einem offenen Glasgefäß *A* belastet ist. Letzteres wird von dem zu unter-

suchenden Gas durchströmt, das durch die Rohrleitung 2 zu- und durch die Leitung 3 abgeführt wird.

Natürlich zeigen die Wagen die Anwesenheit unverbrannter Gase nicht richtig an.

Für den normalen Betrieb sind die Gaswagen bequem, bei nicht ordnungsmäßigem Feuer versagen sie jedoch sehr leicht.

Fig. 109.



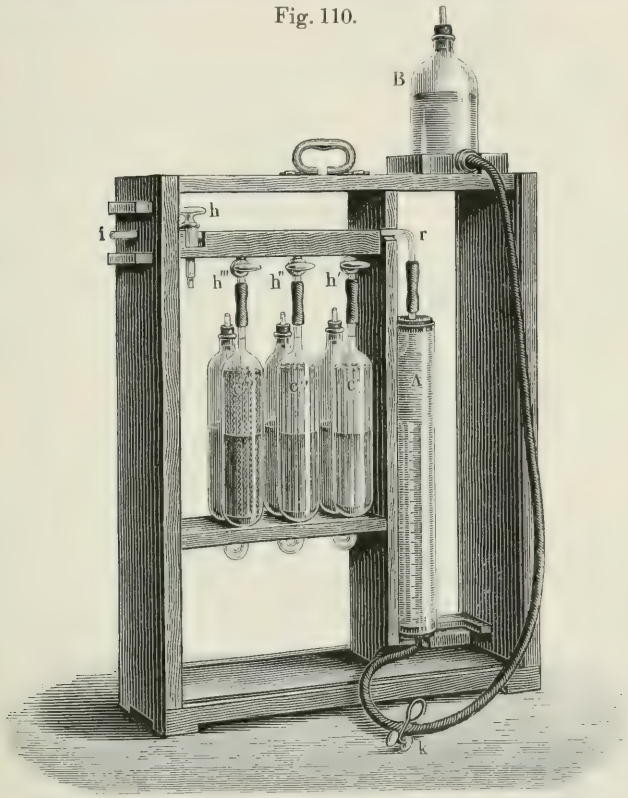
Der Orsatsche Apparat.

Bei dem Orsatschen Apparat (Fig. 110) ist eine in einen Transportkasten fest eingesetzte Gasbürette *A* mit einer Anzahl von Absorptionsapparaten durch Glasröhren mit Hähnen fest verbunden. Durch Heben und Senken einer tubulierten Flasche *B* kann man das zu untersuchende Gas in die Bürette einsaugen und durch entsprechendes Öffnen und Schließen der Hähne mit den Absorptionsmitteln in Berührung bringen. Der Apparat hat

den großen Vorteil, daß er sehr leicht transportiert werden kann. In den Absorptionsapparaten *C* ist das eine Gefäß mit Glasröhren gefüllt, um die Absorptionsmittel bei dem Gebrauch auf eine große Oberfläche zu verteilen.

Vielfache Anwendung hat ein Apparat gefunden, der unter dem Namen **Ados** (Fig. 111) in den Handel gebracht wird. Durch den Zug

Fig. 110.

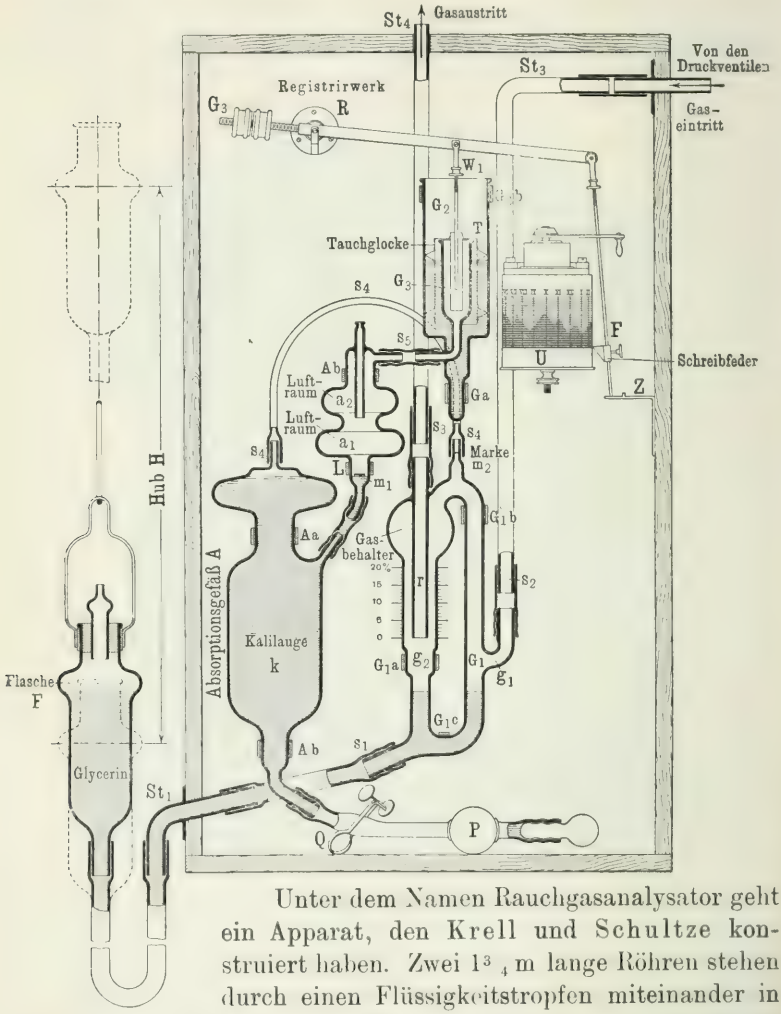


der Esse wird eine Glocke in Bewegung gesetzt, die selbsttätig ein Volumen Verbrennungsgase abschließt und diese dann durch Alkalilauge drückt. Die Größe des rückständigen Volumens wird dann mittels eines Schwimmers und passender Hebelübertragung auf einem Papierstreifen in einer Kurve aufgezeichnet. Man hat auch Apparate, die durch eine Wasserstrahlpumpe getrieben werden.

Fig. 111 zeigt die Einrichtung des Absorptionskastens ohne die Pumpenglocke.

K ist das Meßgefäß mit Kalilauge. Das Gefäß F, welches durch einen langen Gummischlauch mit G_1 in Verbindung steht, wird durch die Gaspumpe abwechselnd gehoben und gesenkt.

Fig. 111.



Unter dem Namen Rauchgasanalysator geht ein Apparat, den Krell und Schultze konstruiert haben. Zwei $1^3{}_4$ m lange Röhren stehen durch einen Flüssigkeitstropfen miteinander in Verbindung. Saugt man durch das eine Rohr Luft, durch das andere Flammengase, so zeigt der Stand des Libellentropfens die Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes an. Photographisch wird der Stand des Tropfens kontinuierlich zur Aufzeichnung gebracht.

Zweiter Abschnitt.

Leuchtgas.

Wassergas. Generatorgas. Hochofengase. Koksofengase.

Die bei der trockenen Destillation von Brennmaterialien entstehenden Gase sind quantitativ sehr verschieden zusammengesetzt. Sie enthalten alle Kohlensäure, Kohlenoxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Dämpfe von Kohlenwasserstoffen, Sumpfgas, Wasserstoff, Wasserdämpfe und Stickstoff, meist auch etwas Sauerstoff, welcher durch Undichtheiten der Apparate eingedrungen ist.

Die ungereinigten Gase enthalten Schwefelwasserstoff, Ammoniak, unkondensierten Teer, worunter Schwefelkohlenstoff, geschwefelte organische Verbindungen.

Bei der Untersuchung des Leuchtgases handelt es sich um:

1. die photometrische Messung der Lichtstärke, welche das Gas bei seiner Verbrennung entwickelt;
2. die Bestimmung des spezifischen Gewichtes;
3. die Bestimmung des Teers und der durch Abkühlung ausscheidbaren Bestandteile;
4. die volumetrische Analyse der gasförmigen Bestandteile;
5. die Bestimmung des Schwefels;
6. die Bestimmung des Ammoniaks;
7. die Bestimmung der Kohlensäure.

1. Bestimmung der Lichtstärke.

Da die Lichtmenge, welche ein Leuchtgas bei seiner Verbrennung erzeugt, abhängig ist von der Brennerkonstruktion, die man verwendet, so haften dieser Bestimmung große Fehler an.

Bis jetzt existiert keine wirklich genaue, einfache Methode zur Bestimmung der Lichtstärke einer Flamme. Bedenkt man, daß das Licht, welches durch die gewöhnlichen Lampen erzeugt wird, zusammengesetzt ist aus einer großen Anzahl von Lichtarten mit verschiedener Farbe, bedingt durch die verschiedene Wellenlänge, die miteinander nicht direkt vergleichbar sind, so wird man es

ohne weiteres verständlich finden, daß die Versuchsresultate unter Umständen sehr schwankende werden.

Vergleicht man Kerzen- oder Leuchtgasflammen unter sich, so stimmen die photometrischen Messungen ganz befriedigend überein. Versucht man aber, das gelbe Licht einer Kerze mit dem weißen Licht eines Siemensschen Regenerativbrenners, einer elektrischen Lampe oder eines Auerschen Glühlichtes zu vergleichen, so wird man sich außerstande finden, nur einigermaßen genaue Messungen zu machen; man wird um mehr als ganze Lichtstärken im Zweifel sein. Es findet das darin seine Erklärung, daß man wohl gleich gefärbte Lichtquellen direkt im Photometer bestimmen kann, daß aber Lichtquellen von verschiedener Farbe überhaupt nicht miteinander verglichen werden können.

Man kann nicht elektrisches Licht, welches reich an blauen Strahlen ist, mit Kerzenlicht vergleichen, welches davon wenige besitzt. Da für die Zwecke der Beleuchtung die gefärbten Strahlen nicht von gleichem Wert sind, so wird ein richtiges Urteil über den Leuchtwert einer Einrichtung nur erlangt werden, wenn man mittels eines Spektralphotometers das fragliche Licht zerlegt und dann angibt, wieviel von jeder einzelnen Lichtart vorhanden ist. Für rein wissenschaftliche Untersuchungen sind mehrere Konstruktionen von Spektralphotometern veröffentlicht worden.

Zur Kontrolle des Betriebes einer Gasanstalt ist trotzdem die Bestimmung der Lichtstärke von großem Wert, weil sie sich schnell ausführen läßt. Man darf dabei aber nicht vergessen, daß nur ähnlich zusammengesetzte Gase miteinander vergleichbar sind. Wollte man Ölgas mit gewöhnlichem Leuchtgas vergleichen, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß es keinen Brenner gibt, in welchem sich beide Gase gleich vorteilhaft verbrennen lassen. Bei photometrischen Messungen muß darum genau angegeben werden, in welchem Brenner das Gas verbrannt wurde.

Für das gewöhnliche Leuchtgas hat es sich eingebürgert, in Deutschland den von Elster hergestellten sogenannten Normalbrenner anzuwenden.

Es ist dies ein Argandbrenner mit 150 Liter Konsum, der beim Brennen 2,5 mm Druck im Brenner zeigen muß.

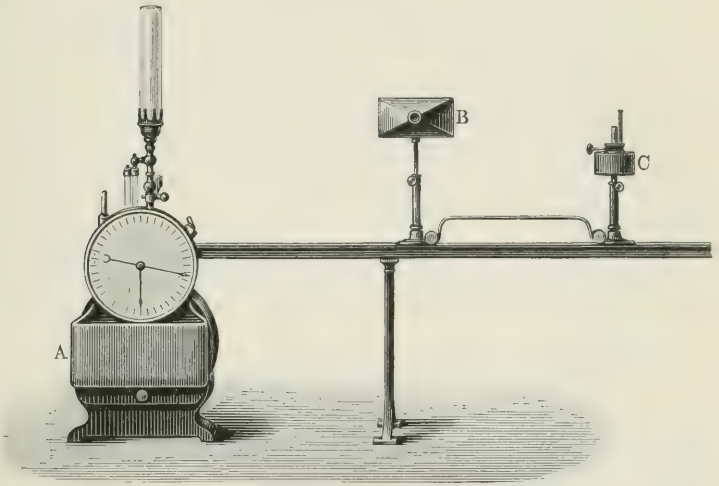
Als Lichteinheit dient entweder eine Kerze nach den Vorschriften des Vereins für Gas- und Wasserfachmänner. Dieselbe ist aus Paraffin mit 55° C Schmelzp. hergestellt, soll einen Durch-

messer haben von 20 mm, sechs Stück sollen 500 g wiegen, der Docht soll 24 baumwollene Fäden haben, von denen einer der leichten Erkennung wegen rot gefärbt ist, und wiegt per laufenden Meter 0,668 g, die Flammenhöhe ist 50 mm,

oder eine Amylacetatlampe mit der Konstruktion von Hefner-Alteneck.

Die Amylacetatlampe hat den großen Vorzug, daß dieselbe, wenn einmal eingestellt, für lange Zeit unverändert brennt, während bei einer Kerze ein fortgesetztes Regulieren der Flammenhöhe durch Abschneiden des Dochtes nötig ist.

Fig. 112.



Die vergleichende Messung geschieht mit dem Bunsenschen Photometer.

1000 Vereinskerzen sind gleich 977 englischen Walratkerzen oder 102 Pariser Carcellampen.

Das Bunsensche Photometer (Fig. 112) besteht aus einem teilweise transparenten Papierschirm *B*, welcher zwischen der zu untersuchenden Flamme und dem Normallicht *C* hin und her geschoben werden kann. Der Schirm wird bei der Untersuchung so eingestellt, daß der transparente Teil auf beiden Seiten gleich dunkel erscheint, was mittels zweier Spiegel, die in einem Winkel gegen den Beschauer stehen, leicht beobachtet werden kann.

In dieser Stellung ist der Schirm von beiden Lichtquellen gleich stark beleuchtet. Die gesuchte Lichtstärke verhält sich zu der der Normalflamme wie die Quadrate der Entfernung derselben vom Schirm.

Die Photometer sind gewöhnlich so eingerichtet, daß die Normalflamme in bestimmter Entfernung gegen den Schirm auf einem Schlitten festgemacht ist, welcher auf einer Schiene gleitet, auf der sich eine Skala befindet, welche die Lichtstärken direkt angibt.

Den Papierschirm stellt man am besten aus feinem, weißem, glattem, aber nicht glänzendem Zeichenpapier von der Stärke eines guten Schreibpapieres her. Man taucht einen Kork in schmelzendes Paraffin, Stearin oder Walrat und drückt denselben auf der Mitte des Papieres ab. Wenn das Fett erkaltet ist, schabt man es mit einem Messer ab und erwärmt das Papier nochmals so weit, daß der Fleck ganz gleichmäßig transparent wird. Fällt der Fettfleck zu transparent aus, so legt man das Papier zwischen zwei Blätter reines Löschpapier und stellt ein warmes Bügeleisen darauf.

Weit besser als ein Fettfleck ist die von O. Lummer und E. Brodhuhn[1]) erdachte Einrichtung, wo durch zwei Prismen eine runde beleuchtete Fläche entsteht, die mit der Beleuchtung ihrer Umgebung verglichen wird.

Um nun die Lichtstärke eines Leuchtgases zu bestimmen, stellt man zuerst mittels einer Experimentiergasuhr A und einer Sekundenuhr den Konsum der Flamme auf 150 Liter pro Stunde ein. Nachdem die Normalkerze oder Amylacetatlampe auf richtige Höhe eingestellt ist, erfolgt dann die photometrische Messung.

Die Messung muß in einem Raum ausgeführt werden, dessen Wände schwarz getüncht sind. Die Fenster müssen mittels eines schwarzen Vorhanges lichtdicht verschließbar sein. Der Raum selbst muß trocken und gut ventiliert sein, da die Anhäufung von Kohlensäure die Leuchtkraft einer Flamme sehr wesentlich ändert. Das Leuchtgas darf nirgends bei seiner Leitung nach dem Normalbrenner längere Gummischläuche zu passieren haben, weil diese verändernd auf die Leuchtkraft einwirken.

---

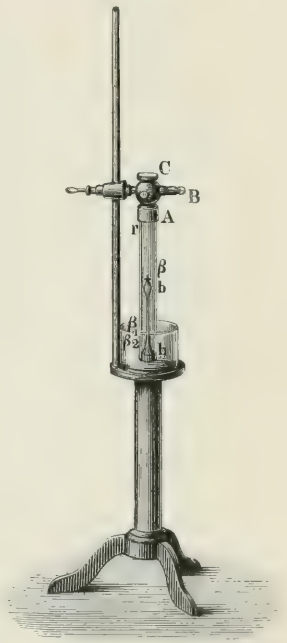
[1]) O. Lummer und E. Brodhuhn: „Ersatz des Photometerfettfleckes durch eine rein optische Vorrichtung". Zeitschr. f. Instrkde. 1889, S. 23 u. 41.

Vor der Messung muß das Leuchtgas, wenn die Gasuhr nicht in fortwährendem Gebrauch ist, wenigstens zwei Stunden lang im Normalbrenner gebrannt haben[1]).

2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgt am bequemsten nach der Bunsenschen[2]) Methode durch Messung der Ausströmungsgeschwindigkeiten.

Fig. 113.



Dieselbe gründet sich auf die Tatsache, daß die spezifischen Gewichte zweier Gase, die aus engen Öffnungen in dünner Platte strömen, sich nahezu verhalten wie die Quadrate ihrer Ausströmungsgeschwindigkeiten. Hat ein Gas vom spezifischen Gewicht s die Ausströmungsgeschwindigkeit t und ein anderes vom spezifischen Gewicht s_1 die Ausströmungsgeschwindigkeit t_1, so ist der Zusammenhang zwischen der Ausflußgeschwindigkeit und dem spezifischen Gewicht durch die Gleichung $\frac{s_1}{s} = \frac{t_1^2}{t^2}$ gegeben. Wird s oder das spezifische Gewicht des einen Gases gleich 1 gesetzt, so erhält man das spezifische Gewicht des anderen aus der Formel $s_1 = \frac{t_1^2}{t^2}$.

Fig. 113 stellt den Apparat vor, der zu dergleichen Bestimmungen dient. Eine etwa 70 ccm fassende Glasröhre A ist in einen eisernen Hahnaufsatz eingekittet. Der Hahn hat eine Dreiwegbohrung, so daß man das Innere der Röhre einerseits mit dem Schlauchstück B, andererseits mit der Ausströmungsöffnung C beliebig verbinden kann. Die Ausströmungsöffnung befindet sich in einem eingekitteten, stanniolдicken Platinplättchen. Um die Platinplatte möglichst dünn und die Öffnung möglichst fein zu erhalten,

[1]) Ausführlich in N. H. Schillings Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung.

[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 184.

durchsticht man das Platinblech mit einer feinen Nähnadel und hämmert es so lange mit einem polierten Hammer auf einem polierten Amboß, bis die Öffnung für das bloße Auge nicht mehr wahrnehmbar ist und nur eben noch sichtbar wird, wenn man die Platinplatte zwischen das Auge und eine helle Lichtflamme bringt. Die so durchlöcherte Platte wird zu einem kleinen kreisrunden Scheibchen ausgeschnitten, in dessen Mittelpunkt sich die feine Ausströmungsöffnung befindet.

Damit man die zu prüfenden Gase stets unter denselben Druckverhältnissen aus der Öffnung e strömen lassen kann, befindet sich in der Glocke A der möglichst leichte und daher am besten aus einer sehr dünnwandigen Glasröhre gefertigte Schwimmer $b\,b$, welcher bei β mit einem kleinen Knopf von schwarzem Glas versehen ist, aus dem sich noch ein kleiner weißer Glasfaden erhebt. Um das untere Stielende dieses Schwimmers sind ferner bei β_1 und β_2 zwei kleine schwarze Glasfäden geschmolzen, die gleich dem oberen schwarzen Glasknopf als Marken dienen.

Wird die das Glas enthaltende Glocke mit dem darin befindlichen Schwimmer so tief in Quecksilber getaucht, daß eine an der Glocke befindliche Marke r das äußere obere Quecksilberniveau tangiert, so ist der Schwimmer durch ein auf die Quecksilberoberfläche eingestelltes Fernrohr nicht mehr sichtbar. Läßt man darauf das Gas durch das freie Loch der Platinplatte ausströmen, indem man den Hahn C öffnet, so steigt der von der inneren Quecksilberoberfläche getragene Schwimmer in der Glocke empor. Wird während dieser Zeit das äußere Quecksilberniveau durch das Fernrohr beobachtet, so tritt nach einiger Zeit der weiße Glasfaden des Schwimmers in das Gesichtsfeld ein und benachrichtigt den Beobachter, daß der schwarze Knopf β kurz darauf erscheinen wird. In dem Moment, wo das letztere der Fall ist, beginnt die Zeitbeobachtung, das Ende derselben fällt in den Moment, wo die Marke β_2 in das Gesichtsfeld des Fernrohres tritt, wobei das Herannahen dieses Zeitpunktes wiederum durch das vorangehende Erscheinen der Marke β_1 angezeigt wird.

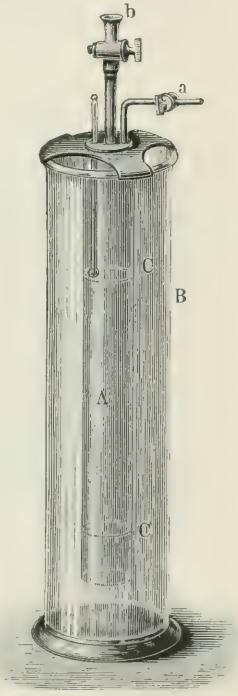
Durch diese Beobachtungen erhält man die Ausströmungszeit einer Gassäule, welche, von der Marke β aus gerechnet, die durch die Marke $\beta\beta_2$ am Schwimmer bezeichnete Länge hat und welche

unter einer bei allen Versuchen gleichbleibenden Summe von Druckdifferenzen ausströmt. Diese für verschiedene Gase gemessenen Ausströmungszeiten geben aufs Quadrat erhoben das Verhältnis der spezifischen Gewichte.

Die Gase müssen getrocknet werden, das Quecksilber muß ganz rein sein. Der Bunsensche Apparat hat den Vorzug, daß man mit sehr wenig Gas zu den Versuchen ausreicht.

N. H. Schilling hat diesen Apparat in eine für Leuchtgasuntersuchungen sehr praktische Form (Fig. 114) gebracht, wo man gewöhnlich in der Lage ist, über sehr große Quantitäten zu verfügen.

Fig. 114.



A ist eine zylindrische Glasröhre von 40 mm innerem Durchmesser und etwa 450 mm Länge. Das obere Ende derselben ist in einen Messingdeckel eingekittet, durch welchen das Einströmungsrohr *a* einmündet und der in seiner Mitte das Ausströmungsrohr *b* trägt, während zugleich ein Thermometer durch ihn hindurchgeht und mit seinem unteren Ende in den Zylinder hineinreicht. Am Ende von *b* befindet sich eine durchlochte Platinplatte. Der innere Zylinder hat zwei Marken *CC*. Der Apparat wird mit Wasser gefüllt und entsprechend dem Bunsenschen gehandhabt.

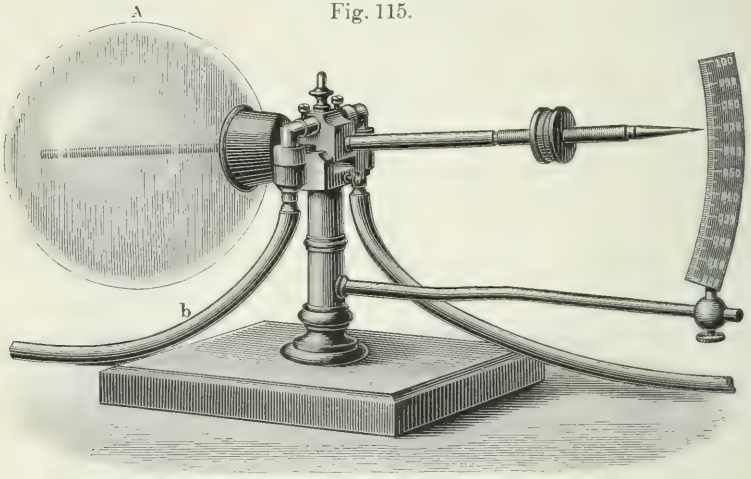
Um nun mit einem von diesen Apparaten das spezifische Gewicht des Leuchtgases zu bestimmen, füllt man dieselben zuerst mit Luft und beobachtet bei der gerade herrschenden Temperatur und Barometerstand die Ausströmungszeit. Nachdem man durch wiederholtes Einsaugen und Auslassen des fraglichen Gases die letzte Spur von Luft entfernt hat, tut man das gleiche mit dem zu untersuchenden Gas. Die so gefundenen Zeiten auf das Quadrat erhoben, verhalten sich dann direkt wie die spezifischen Gewichte. Da das spezifische Gewicht der Luft gewöhnlich zu 1 gesetzt wird, so ist die Rechnung eine sehr einfache.

Eine sehr bequeme Einrichtung zur kontinuierlichen direkten Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist die von Friedrich Lux[1]) erfundene Gaswage (Fig. 115).

Patente: 32091, 33922, 35430, 42161.

Das Instrument besteht aus einem Kugelgefäß A, welches von einem Hebelarm getragen wird, der an einer Skala direkt das spezifische Gewicht des Gases angibt. Der Hebel ist so gelagert, daß es möglich wird, das zu untersuchende Gas durch die Achse hindurch mittels der Röhre b in die Kugel zu führen. Die Röhre b steckt in einer zweiten, weiteren Röhre, welche das Gas

Fig. 115.



aus der Kugel ebenfalls durch die Achse wieder abführt. Verbindet man eine ganze Anzahl derartiger Wagen miteinander und schaltet man zwischen dieselben Absorptionsapparate für einzelne Bestandteile, so kann man aus dem verschiedenen Stande der Hebel direkt die Zusammensetzung des Gases ermitteln. Für derartige Kombinationen ist von Lux eine Wage mit zwei Kugeln angegeben, welche die Quantität eines Bestandteiles eines Gases sofort abzulesen gestattet.

Selbstverständlich werden die Angaben beeinflußt durch die Temperatur und die Druckschwankungen der Atmosphäre, trotzdem ist jedoch das Instrument für die Betriebskontrolle ganz außerordentlich brauchbar.

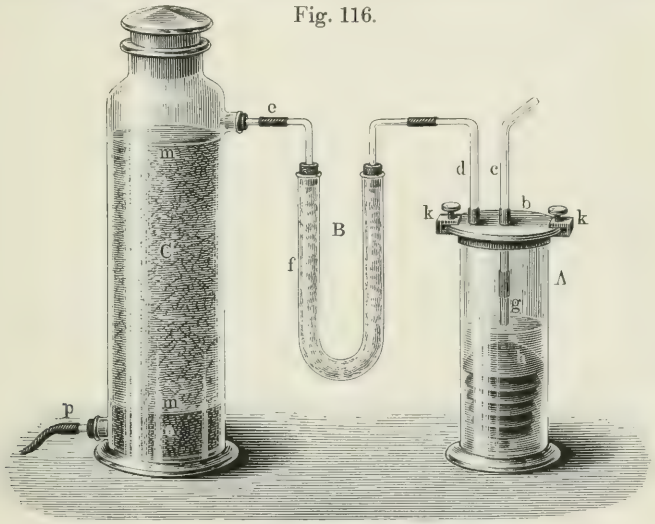
[1]) Zu beziehen von Friedrich Lux in Ludwigshafen.

3. Bestimmung des Teers, Benzols usw.

F. Tieftrunk bedient sich zur Bestimmung des Teers im Rohgase des aus Fig. 116 ersichtlichen Apparates, welchen Cl. Winkler[1]) wie folgt beschreibt:

„*A* ist ein zylindrisches Glasgefäß, welches mit einem aus Messing hergestellten Verschluß mittels eines aufgeschliffenen Deckels mit Schrauben dicht verschlossen werden kann. An das Eintrittsrohr *c* schließt sich ein aus übergeschobenen, durchlochten Messingblechschalen hergestellter Glockenapparat. Die Entfernung

Fig. 116.



der Lochreihen und der einzelnen Löcher ist etwa 5 mm. Das Glasgefäß *A* ist reichlich zur Hälfte, so daß die Glocken vollkommen bedeckt sind, mit Alkohol von 25 bis 29 Gew.-Proz. gefüllt; derselbe nimmt den mitgeführten Teer auf, soll jedoch von anderen Bestandteilen, Benzol und Naphtalin, nur Spuren zurückhalten.

B ist ein mit Watte gefülltes, 12 mm weites und 10 cm langes U-Rohr. *C* ein zweimal tubulierter Stöpselzylinder. Derselbe enthält in seinem unteren Teil *o* Indianafaser, auf dieser liegt eine Scheibe grobes Filtrierpapier und auf letzterem wieder befindet sich eine Schicht Raseneisenreinigungsmasse *m m*.

[1]) Cl. Winkler, Anleitung zur Untersuchung der Industriegase, S. 52.

Durch p entweichend gelangt das Gas in einen Experimentiergaszähler, dann in den Aspirator. Vor Beginn des Versuches läßt man durch die Reinigungsflasche zehn Minuten lang gereinigtes Leuchtgas streichen, um die Oberflächenanziehung zu erschöpfen.

Nach dem Versuch soll die Watte in B nicht gebräunt sein, ist das dennoch der Fall, so muß sie mit Schwefelkohlenstoff extrahiert werden.

Die so erhaltene Lösung läßt man in einem gewogenen Gefäß verdunsten, wobei nach Tieftrunks Erfahrung sich $^1/_3$ der gesamten Öle mit verflüchtigt, was man nach der Wägung mit in Rechnung bringt.

Nachdem der Versuch beendet, nimmt man den Apparat auseinander, öffnet die Deckplatte des Gefäßes A, spritzt mit Hilfe einer mit Alkohol von 35° Tr. gefüllten Spritzflasche den auf den Glocken h sitzenden, noch unzusammenhängenden Teer ab, indem man ihn mit der in A befindlichen Flüssigkeit vereinigt, und läßt das Ganze 12 Stunden lang stehen. Hierauf filtriert man auf ein getrocknetes und gewogenes Filter unter Anwendung der Luftpumpe, mit der Vorsicht, daß diese abgestellt wird, wenn man zuletzt den flüssigen Teer aufbringt. Nach erfolgtem Auswaschen bringt man das Filter mit seinem Inhalt unter einen Exsikkator und kann nun beides nach 12stündigem Trocknen wägen. Das Wägen des Filters mit und ohne Teer erfolgt zweckentsprechend in einer Glasschale mit steilen Rändern. Es ist nun unvermeidlich, daß an den Glocken und Glaswänden des Gefäßes A trotz Ausspülens Teerpartikel hängen bleiben. Sie zu gewinnen, fügt man den Apparat, dessen ursprüngliches Gewicht bekannt sein muß, wieder zusammen und leitet 100 Liter getrocknete Luft durch denselben. In diesem Luftstrom, der etwa 40 Minuten andauert, verdunstet alles an den Wandungen hängende Wasser sicher und die nun zu ermittelnde Gewichtszunahme entspricht der Menge des im Apparat zurückgebliebenen Teers. Die Wägungen erfolgen auf einer Wage, welche bei 1 kg Belastung noch 0,01 g angibt.

Will man mit Hilfe dieser Methode den Teergehalt eines Rohgases bestimmen, so muß man beträchtliche Gasvolumina verwenden. Teerreiche, oft noch warme Gase läßt man, bevor sie in das Absorptionsgefäß A übertreten, eine längere, gewogene Glasröhre passieren, die mit etwas Fall nach A an das Zuführungs-

rohr *c* angesetzt ist, und in welcher hinlängliche Kühlung und damit Kondensation von Teer stattfindet, welcher letztere sich dann am Boden von *A* sammelt. Man führt 250 Liter Gas durch den Apparat mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 Liter pro Stunde. Hatte das zu untersuchende Gas den Kondensator bereits passiert, erfolgt also die Entnahme der Gasprobe vor oder hinter den Skrubbern, so muß man 500 Liter Gas zur Untersuchung verwenden und kann ihm dann eine Geschwindigkeit von 50 bis 60 Liter pro Stunde geben.

Tieftrunk fand auf diese Weise in 1000 cbm Gas:

vor den Kondensatoren	150	bis	200 kg	Teer
„ „ Skrubbern	25	„	75 „	„
hinter den Skrubbern	0,5	„	20 „	„

Diese Zahlen sind nur annähernde; sie schwanken außerordentlich, und zwar sind diese Schwankungen bedingt durch die verschiedensten Umstände, als da sind Beschaffenheit der Kohlensorte, Vergasungsmodus, Art der Kondensation, Wirkung derselben, Art und Wirkung des Skrubberprozesses, Größe der Apparate usw.“

Nach Walther Feld[1]) ist diese Methode jedoch ungenau. Er bestimmt den Teer, indem er das zu untersuchende Gas durch ein oder zwei gewogene, mit Watte gefüllte U-Röhren leitet, die in Wasser stehen, welches die Temperatur hat, bei welcher der Teergehalt bestimmt werden soll. Nach Beendigung des Versuches wird das gleichzeitig mit abgeschiedene Wasser durch Durchleiten des gleichen Gases, welches vorher durch Watte und eine Röhre mit Chlorcalcium gegangen ist, getrocknet. Man braucht hierzu etwas mehr als die gleiche Menge des Gases, welches untersucht worden ist. Es muß so lange getrocknet werden, bis Gewichtskonstanz eintritt.

Bunsen[2]) bestimmt die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe, die nicht eigentliche Gase sind, im gereinigten Leuchtgas, indem er das sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknete Gas durch eine lange und unten wenig geneigte, mit absolutem Alkohol gefüllte Glasröhre und darauf noch durch einige ebenfalls mit Alkohol gefüllte Waschflaschen in langsam aufsteigenden Blasen streichen läßt. Die flüssigen, im Leuchtgas abgedunsteten Kohlenwasser-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1911, S. 33.
[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 144.

stoffe werden schon in dem ersten Alkoholgefäß zum bei weitem größeren Teil zurückgehalten; in dem Alkohol der letzten Waschflasche finden sich nur noch unerhebliche Mengen davon.

Wird der alkoholische Inhalt der Gefäße in einen großen Überschuß einer wässerigen Kochsalzlösung gegossen, so scheiden sich die flüssigen Kohlenwasserstoffe ohne merkliche Gasentwickelung als eine milchige Trübung aus, die sich nach einiger Zeit zu einer farblosen, wasserhellen, öligen Schicht auf der Kochsalzlösung ansammelt. 3 cbm des Heidelberger Leuchtgases gaben, auf diese Weise durch 1 Liter Alkohol geleitet, 36 g einer durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreiten, über Chlorcalcium getrockneten, wasserhellen, nach reinem Benzol riechenden Flüssigkeit. Die Siedetemperatur dieser Flüssigkeit begann zwischen 80 und 90° C und steigerte sich allmählich bis auf 140° C, nur ein ganz kleiner Rest der Flüssigkeit siedete bei noch etwas höheren Temperaturen. Durch eine Reihe fraktionierter Destillationen ließ sich ein zwischen 90 bis 100° C kochendes Produkt erhalten, welches den bei weitem überwiegenden Teil der im ganzen gewonnenen Flüssigkeit ausmachte. Dieses Produkt erstarrte bei dem Abkühlen unter 0° C fast ganz zu reinem Benzol.

Die vom Alkohol aufgenommenen Kohlenwasserstoffe bestanden daher zum überwiegenden Teil aus diesem Körper. Da nun die dem Benzol noch beigemengten Kohlenwasserstoffe nur einen kleinen Bruchteil des vorhandenen Benzols ausmachen, so konnten sie bei der Analyse, als in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallend, ganz vernachlässigt werden.

Da ferner von allen aus den verschiedensten Quellen stammenden Steinkohlengasen, die Bunsen zu untersuchen Gelegenheit gehabt hat, keines weniger als den vier- bis zwölffachen Betrag jener Benzolmenge an von Schwefelsäure absorbierbaren Gasen enthält, so muß der die Leuchtkraft bedingende Anteil der Steinkohlenleuchtgase der Hauptmenge nach aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Als wesentliche Gemengteile der durch Schwefelsäure absorbierbaren Anteile sind nachgewiesen Äthylen, Propylen und Benzoldämpfe. Alle anderen Kohlenwasserstoffe sind in so kleiner Quantität da, daß sie für die analytischen Untersuchungen nicht in Frage kommen.

Will man eine weitergehende Analyse vornehmen, so muß man außer den Kohlenwasserstoffen, die durch Alkohol ab-

sorbierbar sind, die Produkte untersuchen, welche beim Durchleiten von größeren Quantitäten des Gases durch Schwefelsäure entstehen, ferner die aus der Einwirkung von Chlor und Brom hervorgehenden Produkte, sowie die durch Kupferchlorürammoniak abscheidbaren Gemengteile und endlich wo möglich auch die Kondensationsprodukte, welche sich bei der Kompression des Gases ausscheiden.

E. St. Claire Deville[1]) hat eine große Anzahl von Bestimmungen der im Leuchtgas enthaltenen Dämpfe von Kohlenwasserstoffen gemacht, indem er dieselben durch Abkühlung auf — 22° C abschied.

Der Verfasser hat diese Methode in seinem Laboratorium untersuchen lassen[2]), wobei die nachfolgenden Resultate erhalten wurden:

1427 Liter Leuchtgas gaben nach Bunsens Methode 15,4 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe, aus welchen durch fraktionierte Destillation und Ausfrieren 3,5 ccm Benzol erhalten wurden.

1497 Liter desselben Leuchtgases gaben nach Devilles Methode 13 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe, enthaltend 5 ccm Benzol.

Daß die Resultate beider Methoden nicht besser miteinander übereinstimmen, hat seinen Grund in der Tatsache, daß es beinahe unmöglich ist, die Temperatur in den Kühlgefäßen genau auf — 22° C zu erhalten. Obgleich die Versuche an einem sehr kalten Wintertage ausgeführt wurden, war es doch nicht möglich, sehr erhebliche Temperaturschwankungen zu vermeiden.

Jedenfalls zeigte sich, daß man nach der Bunsenschen Methode imstande ist, die Gesamtmenge der Kohlenwasserstoffe abzuscheiden.

Weitere Versuche lehrten, daß man mit 1 ccm Alkohol die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe in 100 ccm Leuchtgas volumetrisch bestimmen kann.

Zu diesem Zweck wird das Leuchtgas über mit Leuchtgas gesättigtem Sperrwasser gemessen. Hierauf wird es vermittelst einer ganz engen Verbindungskapillare in eine Quecksilberpipette mit Absorptionskugel (S. 40) übergeführt, in welcher sich 1 ccm

[1]) Journ. des usines à Gaz 1889, p. 13.
[2]) Hempel u. Dennis, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1162.

absoluter Alkohol befindet. Um zu verhindern, daß der angewendete Alkohol außer den Dämpfen Gase absorbiert, sättigt man denselben vor dem eigentlichen Versuch mit dem Leuchtgas, indem man ungefähr 100 ccm Leuchtgas in die Pipette einsaugt und dann wieder austreibt. Das Sättigen mit Gas und ebenso die Absorption der Dämpfe ist bei gewöhnlichem Leuchtgas bei einmaligem Überführen vollständig.

Man vermeide den Übertritt von Wasser in den Alkohol, da verdünnter Alkohol die Dämpfe nicht festzuhalten vermag. Ebenso muß man vermeiden, daß Alkohol in das Verschlußgummistück der Bürette gelangt, da die Tension des Alkohols sonst erhebliche Fehler verursachen würde.

Will man möglichste Genauigkeit erreichen, so führe man das Gas vor der Messung nach der Absorption mit Alkohol noch in eine Quecksilberpipette, die 1 ccm Wasser enthält, und schüttele es einige Minuten mit demselben. Die dann erhaltene Volumendifferenz entspricht den Dämpfen, die das Leuchtgas enthielt.

100 ccm Dresdener Leuchtgas in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette mit Temperatur und Barometerkorrektion gemessen, ergaben so in zwei Versuchen

0,74 und 0,7 Proz. dampfförmige Kohlenwasserstoffe.

Um ein Gas von bekanntem Gehalt an dampfförmigen Kohlenwasserstoffen zu erhalten, wurden 90 ccm des obigen Leuchtgases eine ganz kurze Zeit in einer Pipette mit Benzol zusammengebracht. Es ergab sich eine Volumenvermehrung auf 93,1 ccm. Dieses Gas, in der beschriebenen Weise behandelt, ergab 89,4 ccm Gasrest.

Bei einem zweiten Versuch gaben in ganz gleicher Weise 90 ccm Gas nach dem Behandeln mit Benzol 93, nach der Absorption mit Alkohol 89,4 ccm.

Die Versuche lehren, daß man imstande ist, mit 1 ccm Alkohol und 1 ccm Wasser aus einem Gas, welches etwa 3 Proz. Dämpfe enthielt, diese quantitativ genau zu absorbieren.

Das Gas, in einer gewöhnlichen, mit Wasser gefüllten Gasbürette gemessen, im übrigen aber ganz gleich verfahren, ergab

0,5 bis 0,63 Proz. Dämpfe.

Ein Ölgas, in dieser Weise analysiert, ergab 4,6 Proz. dampfförmige Kohlenwasserstoffe.

Da die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe in beträchtlichem Grade in Natronlauge löslich sind, so fällt bei Leuchtgasanalysen die Kohlensäurebestimmung immer wesentlich zu hoch aus, wenn man nicht die Dämpfe erst mit Alkohol wegschafft.

Enthält das Gas Schwefelwasserstoff, so muß dieser vor der Absorption mit Alkohol entfernt werden, da er mit dem Quecksilber reagiert, so daß man zu hohe Werte bekommt.

Um den Gehalt an Benzol zu bestimmen, welcher in einem Gas ist, leitet man nach Harbeck und Lunge[1]) eine größere Quantität desselben durch Absorptionsapparate, welche mit einer Mischung von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure gefüllt sind. Das so gebildete Dinitrobenzol wird hierauf nach dem Verdünnen mit Wasser durch Schütteln mit Äther von den anderen Substanzen getrennt. Es hat sich gezeigt, daß die aus Äthylen und anderen Gasen und Dämpfen durch die genannten konzentrierten Säuren gebildeten Körper in Wasser leicht löslich sind und aus wässeriger Lösung mit Äther nicht extrahiert werden können.

Haber und Oechelhäuser[2]) absorbieren mit rauchender Schwefelsäure C_6H_6, C_2H_4 und Spuren von C_2H_2 und bestimmen dann in einer zweiten Gasprobe durch Titration mit Bromwasser die Menge des Äthylens. Die Differenz beider Bestimmungen gibt den Benzolgehalt.

Dennis[3]), O'Neill und E. S. McCarthy haben gefunden, daß eine ammoniakalische Lösung von Nickelcyanid ein gutes Absorptionsmittel für Benzol ist. Man löst 50 g ($NiSO_4 + 7\,H_2O$) in 75 ccm Wasser und mischt diese mit 25 g Cyankalium, gelöst in 40 ccm Wasser, hierzu setzt man 125 ccm konzentriertes Ammoniak ($s = 0{,}91$) und schüttelt die Mischung, bis alles Nickelcyanid gelöst ist. Dann läßt man die Lösung bei 0° 20 Minuten absetzen und gießt die klare Lösung von den ausgeschiedenen Kristallen von schwefelsaurem Kali ab. Zur Lösung setzt man dann 18 g kristallisierte Citronensäure, die in 10 ccm Wasser gelöst sind. Nachdem die Lösung 10 Minuten bei 0° gestanden hat, wird die klare blaugrüne Lösung in eine Pipette (Fig. 27) gegossen und zwei Tropfen flüssiges Benzol zugesetzt. Die

[1]) E. Harbeck u. G. Lunge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 41.
[2]) Ber. **29**, 2700 (1896).
[3]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **30**, 236 (1908).

Pipette wird geschüttelt, bis das Benzol von der Lösung aufgenommen ist.

Zum Zweck der Absorption müssen die Gase 2 Minuten lang mit dem Reagens zusammengebracht werden. Vorausgesetzt, daß das Reagens mit dem zu untersuchenden Gase geschüttelt war, um es mit dem Gemisch nicht absorbierbarer Gase zu sättigen, absorbiert das Reagens kein Äthylen.

Nach der Absorption müssen die Gase durch 2 Minuten langes Schütteln mit einer 5 proz. Schwefelsäure von dem Ammoniakdampf befreit werden.

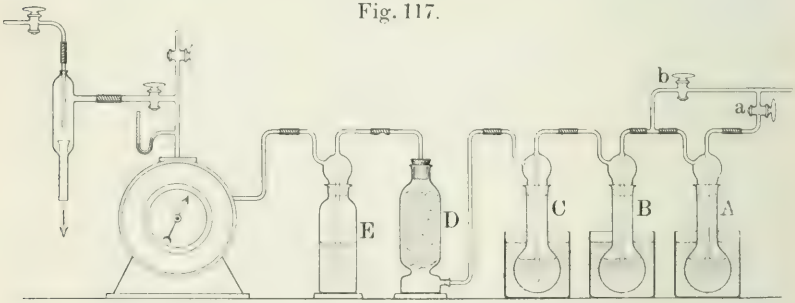
Die Reaktion beruht auf der Bildung der von K. A. Hofmann und F. Kürpert entdeckten Verbindung $Ni(CN)_2NH_3C_6H_6$. Der analytische Absorptionswert ist 5. Da sich das Reagens beim Gebrauch trübt, wird empfohlen, es, nachdem es etwa die Hälfte seines Absorptionswertes verloren hat, zu filtrieren.

Nach Dennis absorbiert ganz konzentrierte Kalilauge kein Benzol aus den Gasen.

Naphtalin.

Nach Butten bestimmt man Naphtalin, indem man es an eine gemessene Menge Pikrinsäure bindet und die nicht abgesättigte Säure zurücktitriert. Wein[1]) hat dieses Verfahren dahin abge-

Fig. 117.



ändert, daß er das Naphtalin in 40 bis 50 Litern Rohgas in der Weise bestimmt, daß er 700 ccm einer Pikrinsäurelösung (12 g im Liter) auf etwa 600 ccm eindampft und von dieser Lösung dann je 200 ccm in drei Drechselsche Kolbenwaschflaschen gibt. Fig. 117 *A*, *B*, *C* verteilt, *D* enthält Watte, *E* konzentrierte Schwefelsäure.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1911, S. 891. Herausgegeben von Bunte.

Die Hähne *a* und *b* werden so reguliert, daß durch die beiden Waschflaschen ungefähr gleich viel Gas hindurchgeht.

Man muß bei der Analyse von Rohgas vorsichtig sein, daß die Pikrinsäure in den Waschflaschen *A* und *B* durch das gleichzeitig vorhandene Ammoniak nicht vollständig neutralisiert wird. Die Waschflaschen müssen gekühlt werden. Ist eine hinreichende Menge Gas durch die Waschflaschen geleitet, dann wird nach einer Weile Luft durchgesaugt, um alles Naphtalin, was sich etwa in den Verbindungsröhren abgeschieden hat, in die Flüssigkeit zu bringen. Dann werden die verschlossenen Waschflaschen eine halbe Stunde auf 40° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der gesamte Niederschlag mittels einer Nutsche auf ein Papierfilter gebracht. Es wird mit kalter Pikrinsäurelösung ausgewaschen. Der Niederschlag wird dann mit dem Filter in einen Erlenmeyerkolben gebracht, der 500 ccm schwefelsaures Wasser enthält, um das dem Niederschlag anhaftende Ammoniak zu binden. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork mit einer langen und einer kurzen gebogenen Glasröhre zum Durchleiten von Luft geschlossen. Es werden drei Waschflaschen mit titrierter Pikrinsäure vorgelegt und dann wird durch Kochen das Naphtalin in die vorgelegte Pikrinsäure getrieben. Ein einstündiges Kochen und ein halbstündiges nachträgliches Luftdurchleiten genügt hierfür. Als erste Waschflasche nimmt man einen Kolben von 500 ccm Inhalt, beschickt mit 400 ccm Pikrinsäure, welche vorher in derselben auf 350 ccm eingeengt wird; als zweite Waschflasche nimmt man einen Kolben von 250 ccm Inhalt, in dem 200 ccm Pikrinsäurelösung auf 150 ccm eingeengt waren. Der Sicherheit halber legt man noch eine dritte Waschflasche mit 200 ccm Pikrinsäurelösung vor, in welche aber für gewöhnlich kein Naphtalin gelangt. Die Titerstellung geschieht nach E. Schlumberger. Es wird die genau abgemessene Menge Pikrinsäure (50 ccm) mit 10 bis 12 ccm Jodid-Jodatlösung (100 g KJ + 30 g KJO_3 zu 1 Liter) versetzt und das ausgeschiedene Jod mittels einer $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Reagenzien setzen sich nach folgender Gleichung um:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,C_6H_2(NO_2)_3OH = 6\,C_6H_2(NO_2)_3OK + 3\,H_2O + 6\,J.$$

Die sämtlichen Lösungen, in denen das Naphtalin aufgefangen wurde, werden auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein aliquoter Teil abfiltriert und die nicht gebundene Pikrinsäure

nach obiger Reaktion bestimmt. Sollte Pikrinsäure abgeschieden sein, so muß diese durch Erwärmen auf 40° gelöst werden. Nach dem Erkalten bringt man die Lösung auf ein bestimmtes Volumen.

Rohgase enthielten in 100 cbm so bestimmt 195 bis 720 g Naphtalin.

4. Die volumetrische Analyse.

Zum Zweck der volumetrischen Analyse ist zunächst, wie S. 38 angegeben, eine genügende Quantität Wasser mit Leuchtgas zu sättigen; das gleiche geschieht mit der Ätznatronpipette, wenn man nicht eine mit Leuchtgas gefüllte zusammengesetzte Pipette für feste und flüssige Absorptionsmittel dafür im Gebrauch hat.

Man absorbiert dann nacheinander Kohlenwasserstoffdämpfe mit Alkohol, Kohlensäure mit Ätznatron, dann die schweren Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure, dann Sauerstoff mit Phosphor, Kohlenoxyd mit salzsaurem Kupferchlorür. Der Gasrest, welcher aus Methan, Wasserstoff und Stickstoff besteht, wird nach der Messung wieder in die Kupferchlorürpipette zurückgeführt und ein Teil zur Verbrennungsanalyse genommen (s. S. 104). Bei dem gewöhnlichen Leuchtgas genügen 12 ccm des Restes zur Verbrennungsanalyse.

Man mißt zunächst etwa 12 ccm in der Bürette genau ab und saugt dann so viel Luft ein, daß das Gemisch beider etwa 100 ccm beträgt. Alle Messungen müssen unter sorgfältigster Abwartung des Ablaufens der Flüssigkeit ausgeführt werden, da die Fehler wegen der geringen Quantität des verwendeten Gases sich sehr stark multiplizieren. Das Gasgemisch wird hierauf verbrannt (s. S. 98 bis 117).

Nach dem Zurückführen in die Bürette mißt man zunächst die Gesamtkontraktion, dann absorbiert man die Kohlensäure mit Ätznatron und schließlich den übriggebliebenen Sauerstoff mit Phosphor. Die letzte Bestimmung führt man nur aus, um sich zu vergewissern, daß auch ein genügender Überschuß von Sauerstoff für die Verbrennung da war.

Als Beispiel diene nachfolgende Analyse eines Dresdener Leuchtgases vom 18. Juli 1889:

100 ccm Leuchtgas abgemessen (s. S. 27).

Über 1 ccm Alkohol geführt (S. 244), nach drei Minuten (Dauer des Ablaufens) gemessen: 0,7 ccm Kohlenwasserstoffdämpfe.

In Ätzkalipipette übergeführt und ohne jedes Verweilen zurück in die Pipette gesaugt.

Nach drei Minuten gemessen: 3,4 ccm. Es waren also 3,4 — 0,7 = 2,7 Proz. Kohlensäure vorhanden.

Bürette hierauf mit einem trockenen Stück Gummischlauch und einer trockenen Kapillare mit der Pipette für rauchende Schwefelsäure verbunden. Das Gas hinübergedrückt und ohne Verweilen sofort zurückgesaugt. Das Gas hierauf wieder in die Ätzkalipipette übergeführt und nach dem Zurücksaugen in die Bürette nach drei Minuten gemessen. Die Messung ergab 8,4 ccm, es waren also 8,4 — 3,4 = 5 ccm schwere Kohlenwasserstoffe vorhanden.

Das Gas hierauf in die Phosphorpipette geführt und drei Minuten darin gelassen, dann in die Bürette zurückgenommen und nach drei Minuten abgelesen.

Die Messung ergab 8,4 ccm; es war also kein Sauerstoff vorhanden.

Das Gas wird hierauf in eine Pipette mit wiederholt gebrauchter salzsaurer oder ammoniakalischer Kupferchlorürlösung geführt und zwei Minuten lang darin geschüttelt, dann in die Bürette zurückgenommen und sofort in eine zweite Pipette mit wenig gebrauchter ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gebracht und darin drei Minuten geschüttelt. In die Bürette zurückgeführt, nach drei Minuten gemessen, ergab 18 ccm; es waren also 9,6 Proz. Kohlenoxyd vorhanden.

Der rückständige Gasrest von 82 ccm wird dann in die Kupferchlorürpipette zurückgeführt. Die Pipette wird mit einem gewöhnlichen Quetschhahn verschlossen.

Ist die Bürette bei der Analyse durch irgendwelche Reagenzien verunreinigt worden, so entleert man deren Sperrwasser und ersetzt es, nachdem man die Bürette mit verdünnter Salzsäure gespült hat, durch destilliertes Wasser, welches nicht mit Leuchtgas, sondern mit Luft gesättigt ist.

Hierauf mißt man 12 bis 15 ccm des Gasrestes ab. Es wurden 13,2 ccm genommen.

Man saugt dann noch so viel Luft ein, daß das Gesamtvolumen von in Arbeit genommenem Gasrest und Luft etwa 100 ccm beträgt. Es betrug 99,6 ccm.

Das Gemisch wird nun entweder in die mit Quecksilber gefüllte Explosionspipette gebracht oder in der Winkler-Dennisschen Verbrennungspipette (S. 111) oder Drehschmidtschen Platinkapillare (S. 114) verbrannt. Verwendet man eine Explosionspipette, so muß man dafür sorgen, daß deren Kapillare mit einem Wasserfaden erfüllt ist. Es wird ein starker Quetschhahn aufgesetzt und das Verbindungsgummistück mit einem Glasstopfen geschlossen und die Sicherheitsröhre darüber befestigt. Die Pipette wird einmal stark geschüttelt, dann mit den Polen eines Induktionsapparates in Verbindung gebracht und durch Einsenken der Tauchbatterie das Gasgemisch verbrannt.

Der verbliebene Gasrest wird sofort in die Bürette zurückgeführt und nach drei Minuten gemessen. Es ergaben sich 78 ccm.

Die Gesamtkontraktion war also 99,6 — 78 = 21,6 ccm.

Der nach der Verbrennung vorhandene Gasrest wird dann in die Ätzkalipipette geführt, sofort in die Bürette zurückgenommen, nach drei Minuten gemessen. Es ergaben sich 73,2 ccm.

Es waren also durch die Verbrennung 78 — 73,2 = 4,8 ccm Kohlensäure gebildet worden.

Obgleich mit der letzten Messung alle Daten zur Berechnung der Analyse gewonnen sind, wird doch der Gasrest noch in die Phosphorpipette geführt, um den Beweis zu erbringen, daß man bei der Explosion einen Überschuß an Sauerstoff hatte, also das Gas vollständig verbrannt worden ist. Die Messung ergab 70,2 ccm.

Es waren also 73,2 — 70,2 = 3 ccm überschüssiger Sauerstoff da.

Da bei der Verbrennung von Sumpfgas ein dessen Volumen gleiches Volumen an Kohlensäure entsteht, so enthielten die verwendeten 13,2 ccm Gasrest 4,8 ccm Sumpfgas.

Es berechnet sich daher für den Gesamtgasrest von 82 ccm der Sumpfgasgehalt nach dem Ansatz:

$$13{,}2 : 82 = 4{,}8 : x$$
$$x = 29{,}8 \text{ Proz. Sumpfgas.}$$

Da nun aber Sumpfgas sein doppeltes Volumen an Sauerstoff zu seiner Verbrennung verbraucht, so findet man die Kontraktion, welche durch die Verbrennung des Wasserstoffs entstanden ist, wenn man zweimal das Volumen der gefundenen Kohlensäure von der Gesamtkontraktion abzieht.

21,6 — (2 × 4,8) = 12 ccm Kontraktion, welche durch Verbrennung des Wasserstoffs entstand.

Da der Wasserstoff die Hälfte seines Volumens an Sauerstoff zur Verbrennung braucht, so berechnet sich sein Volumen, indem man 12 mit $\frac{2}{3}$ multipliziert. Die zur Explosion verwendeten 13,2 ccm Gasrest enthielten also 8 ccm Wasserstoff.

Die Gesamtmenge des Wasserstoffs berechnet sich daher nach dem Ansatz:

$$13{,}2 : 82 = 8 : x$$
$$x = 49{,}9 \text{ Proz. Wasserstoff.}$$

Der Stickstoff berechnet sich aus der Differenz aller Bestandteile mit Hundert zu 2,6 Proz.

Das Leuchtgas enthielt also:

0,7	Proz.	Kohlenwasserstoffdämpfe,
2,7	„	Kohlensäure,
5	„	schwere Kohlenwasserstoffe,
0	„	Sauerstoff,
9,6	„	Kohlenoxydgas,
29,8	„	Sumpfgas,
49,6	„	Wasserstoff,
2,6	„	Stickstoff
100,0	Proz.	

Zur Analyse wurden folgende Apparate gebraucht:

Eine Gasbürette, Fig. 25, S. 26.
Eine Quecksilberpipette mit Absorptionskugel, Fig. 38, S. 50.
Eine Gaspipette für rauchende Schwefelsäure, Fig. 107, S. 206.
Zwei zusammengesetzte Absorptionspipetten für Kupferchlorür, Fig. 30, S. 33.
Eine Gaspipette für Phosphor, Fig. 28, S. 32.
Eine Explosionspipette, Fig. 71, S. 104.

Ein kleiner Induktionsapparat, Fig. 78, S. 110.
Eine Tauchbatterie, Fig. 77, S. 109.
Eine Anzahl Verbindungskapillaren.
Eine Sanduhr mit drei Minuten Ablaufszeit.

An Stelle der Explosionspipette kann man auch eine Winkler-Dennissche Verbrennungspipette, oder eine Drehschmidtsche Platinkapillare, oder eine Quarzkapillare mit Platindraht verwenden.

Bei sorgfältiger Arbeit gelingt es, die Bestimmungen von Dämpfen, Kohlensäure, schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Kohlenoxydgas bis auf etwa $^1/_5$ Proz. genau auszuführen, während hingegen die Versuchsfehler bei der Analyse des Sumpfgases, Wasserstoffs und Stickstoffs auf etwa 1 Proz. heranwachsen. Es hat dies seinen Grund darin, daß man zur Explosion nur geringe Gasquantitäten benutzen kann und dann eine etwa sechsmal größere Gasmenge berechnet. In obigem Beispiel war das Verhältnis 13,2 : 82.

Es würde unzweckmäßig sein und auch keine größere Genauigkeit bedingen, wenn man sehr große Volumina verbrennen wollte, weil die durch ungleichmäßige Erwärmung des Gasgemisches bedingten Fehler mit den Quantitäten entsprechend wachsen.

Direkte Vergleiche, bei welchen eine Analyse ganz über Quecksilber, die andere in der oben beschriebenen Weise in einer mit Wasser gefüllten Bürette und einer mit Quecksilber gefüllten Explosionspipette ausgeführt wurden, haben ergeben, daß die Kohlensäurebestimmung nach letzterer Arbeitsweise ganz richtig ausfiel.

Da die Vermutung naheliegt, daß der Gasrest von Sumpfgas, Wasserstoff und Stickstoff, außer den genannten Gasen, noch die höheren Glieder der Sumpfgasreihe enthielte, so habe ich Versuche angestellt, um diese Frage klarzulegen.

Unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit und Einhaltung der größten Sorgfalt hat sich gezeigt, daß die bei der Explosion gebildete Kohlensäuremenge dem verbrauchten Sauerstoff und der gefundenen Kontraktion vollständig entsprach, wenn man vorher den Wasserstoff mit Palladium absorbiert hatte. Hieraus kann man schließen, daß im gewöhnlichen Leuchtgas neben Methan kein Äthan in erheblicher Menge vorhanden ist.

Die Wasserstoffbestimmung kann man durch Absorption mit Palladium genauer ausführen (S. 167).

Vielfache Versuche lehrten, daß man auch unter Anwendung der fraktionierten Verbrennung des Wasserstoffs keine größere Genauigkeit erreicht als nach der oben beschriebenen Weise.

Als Beispiel für die Berechnung, wenn man den Wasserstoff fraktioniert verbrennt, diene nachfolgende Analyse:

Die direkten Absorptionen ergaben:

3,4	Proz.	Kohlensäure,
5	„	schwere Kohlenwasserstoffe,
0,3	„	Sauerstoff,
10,1	„	Kohlenoxyd.

Der Rest von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff betrug demnach 81,2 ccm; derselbe wurde in eine Pipette gefüllt und dann zunächst zur fraktionierten Verbrennung des Wasserstoffs 40,5 ccm davon in der Bürette abgemessen, zu denselben eine beliebige Quantität Luft zugefügt — es waren 58,7 ccm —, das Gemisch in eine mit Wasser gefüllte Pipette geführt, hierauf noch so viel Luft in der Bürette abgemessen und ebenfalls in die Pipette gebracht, daß die Gesamtmenge derselben zur Verbrennung des Wasserstoffs unbedingt ausreichte. Zu dieser zweiten Messung wurde 16,1 Luft genommen, so daß also 40,5 ccm des Gasrestes mit 58,7 + 16,1 Luft zur fraktionierten Verbrennung gelangten.

Die Gase wurden durch tüchtiges Schütteln in der Pipette innig gemischt und durch Überleiten über $^1/_2$ g Palladium fraktioniert verbrannt.

Das Volumen nach der Verbrennung betrug 81 ccm, die Kontraktion also:

$$40{,}5 + 58{,}7 + 16{,}1 - 81 = 34{,}3 \text{ ccm},$$

entsprechend 22,9 ccm Wasserstoff, woraus sich die Gesamtmenge des Wasserstoffs aus dem Ansatz:

$$40{,}5 : 81{,}2 = 22{,}9$$
$$\text{zu } x = 45{,}9 \text{ Proz. Wasserstoff}$$

ergibt.

Zur Bestimmung des Sumpfgases wurden ferner 19,9 ccm des Gasrestes von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff abgemessen und mit 110 ccm Luft in die Explosionspipette gebracht, die Gase gut gemischt; explodiert, in der Kalipipette von der Kohlensäure befreit und gemessen.

Es blieben 50,5 ccm.

Die Kontraktion betrug demnach

$$110 + 19{,}9 - 90{,}5 = 39{,}4.$$

Da nun aber nach der Bestimmung durch fraktionierte Verbrennung der Wasserstoff in den 19,9 ccm des Restes eine Kontraktion von 16,9 ccm veranlaßt hat (nach dem Ansatz $40{,}5 : 19{,}9 = 34{,}3 : x$, $x = 16{,}9$), so ist die Kontraktion, welche das Sumpfgas bewirkt, gleich 39,4 — 19,9 = 22,5 ccm, das Volumen desselben aber

$$7{,}5 \text{ ccm},$$

woraus sich die Prozente aus dem Ansatz

$$19{,}9 : 81{,}2 = 7{,}5 : x$$
$$\text{zu } x = 30{,}6 \text{ Proz. Sumpfgas}$$

ergeben.

Der Stickstoff berechnet sich aus der Differenz der Summe aller Bestandteile mit Hundert zu 4,7 Proz., so daß die Zusammensetzung des Gases die folgende war:

3,4	Proz.	Kohlensäure,
5	„	schwere Kohlenwasserstoffe,
0,3	„	Sauerstoff,
10,1	„	Kohlenoxyd,
45,9	„	Wasserstoff,
30,6	„	Sumpfgas,
4,7	„	Stickstoff.

Beispiel für die Ausführung und Berechnung einer Schwelgasanalyse mit der Explosionspipette:

Notwendig ist außer denselben Apparaten, welche für die Analyse des Leuchtgases gebraucht werden, eine Wasserstoffpipette (S. 105), Fig. 72, wenn man nicht in der Winkler-Dennisschen Verbrennungspipette oder einer Drehschmidtschen Platinkapillare verbrennt.

Die Ausführung unterscheidet sich nur in bezug auf die Verbrennung des nicht absorbierbaren Gasrestes.

Ein Schwelgas, mit einem Schachtgenerator aus Braunkohlen hergestellt, ergab:

3,4	Proz.	Kohlensäure,
0,8	„	schwere Kohlenwasserstoffe,
0,3	„	Sauerstoff,
25,4	„	Kohlenoxyd.

Der aus Sumpfgas, Wasserstoff und Stickstoff bestehende Gasrest betrug demnach 70,1 ccm. Da derselbe mit Luft allein gemischt nicht explodierbar sein würde, so wurde zu seiner Verbrennung Wasserstoff zugemischt.

Es wurden explodiert:

15,3	ccm	Gasrest,
84	„	Luft,
10,5	„	Wasserstoff.

Das Volumen betrug nach der Verbrennung:

89,2 ccm.

Die Kontraktion betrug also $(15{,}3 + 84 + 10{,}5) - 89{,}2 = 20{,}6$.

Da die 10,5 ccm zugesetzter Wasserstoff 5,25 ccm Sauerstoff zu ihrer Verbrennung verbraucht haben, so müssen 15,75 ccm von der Gesamtkontraktion abgezogen werden, um die Kontraktion zu erhalten, welche dem im Schwelgas enthaltenen Wasserstoff und Sumpfgas entspricht.

Es ergibt dies

4,85 Kontraktion.

Die Absorption der durch die Verbrennung gebildeten Kohlensäure ergab

1,3 ccm.

Da deren Volumen gleich dem des Sumpfgases ist, so ergibt sich der Gehalt des letzteren aus folgendem Ansatz:

$$15{,}3 : 70{,}1 = 1{,}3 : x$$
$$x = 5{,}3 \text{ Proz. Sumpfgas.}$$

Da das Sumpfgas sein doppeltes Volumen an Sauerstoff zur Verbrennung braucht, so findet man die Kontraktion, welche durch die Verbrennung des Wasserstoffs entstanden ist, indem man zweimal das Volumen der gebildeten Kohlensäure von der Gesamtkontraktion abzieht:

$$4{,}85 - (2 \times 1{,}3) = 2{,}25.$$

Die zur Explosion verwendeten 15,2 ccm Gasrest enthielten also:

$$2{,}25 \times {}^{2}/_{3} = 1{,}5 \text{ ccm Wasserstoff.}$$

Die Gesamtmenge des Wasserstoffs berechnet sich aus dem Ansatz:

$$15{,}3 : 70{,}1 = 1{,}5 : x$$
$$x = 6{,}8 \text{ ccm Wasserstoff.}$$

Der Stickstoffgehalt berechnet sich aus der Differenz aller Bestandteile mit Hundert zu 57,4 Proz.

Das Schwelgas enthielt also:

3,4	Proz.	Kohlensäure,
0.8	„	schwere Kohlenwasserstoffe,
0,3	„	Sauerstoff,
25,4	„	Kohlenoxydgas,
5,9	„	Sumpfgas,
6,8	„	Wasserstoff,
57,4	„	Stickstoff.

Ölgas.

E. Graefe[1]) hat gezeigt, daß, während Leuchtgas nur Spuren oder doch nur sehr geringe Quantitäten von den höheren Homologen des Methans enthält, dies bei dem Ölgas nicht mehr der Fall ist. Man wird auf das Vorhandensein des Äthans hingewiesen, wenn bei der Verbrennung die gefundene Kontraktion kleiner ist als die doppelte Menge der Kohlensäure. Es ist ferner besonders hervorzuheben, daß in Gasen, welche erhebliche Mengen Äthan enthalten, Phosphor nicht zur Absorption des Sauerstoffs benutzt werden kann. Die Äthanbestimmung ist möglich, wenn man alle anderen Gase wie gewöhnlich absorbiert und dann den Wasserstoff durch fraktionierte Verbrennung bestimmt oder mit Palladium absorbiert.

Graefe fand in einem Ölgas:

1,2	Proz.	dampfförmige Kohlenwasserstoffe,
0,3	„	Kohlensäure,
32,4	„	ungesättigte Kohlenwasserstoffe,
0	„	Sauerstoff,
2,5	„	Kohlenoxyd,
12,6	„	Wasserstoff mit festem Palladium

absorbiert (s. S. 167).

[1]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1903. Über das Vorkommen und die Bestimmung von Methanhomologen im Ölgas.

Von dem Rest von 51 ccm wurden 9,4 ccm in einer Explosionspipette mit 10,3 ccm Sauerstoff mit 4,4 Proz. Stickstoff und 79,6 Luft verbrannt.

Nach der Explosion ergaben sich:

19,2	ccm	Kontraktion,
11	„	Kohlensäure,
5,5	„	unverbrannter Sauerstoff,
63,7	„	Stickstoff.

Die angewandte Luft enthielt 63,1 ccm N, dazu kommen 4,4 Proz. N des Sauerstoffs, gleich 0,45 ccm, zusammen also 63,5 ccm N. Gefunden 63,7. Die restierenden 0,2 ccm müssen also aus dem Gas stammen, das demnach 9,4 — 0,2 = 9,2 ccm brennbare Bestandteile enthielt. Berechnet man davon das Nicht-Methan als Äthan, so hat man

I. x Methan + y Äthan = 9,2 ccm brennbares Gas,
II. x „ + $2y$ „ = 11,0 „ Kohlensäure.

Die Gleichungen ergaben aufgelöst:

$$\begin{aligned} x + 2y &= 11 \\ -x - y &= -9{,}2 \\ \hline y &= 1{,}8 \\ x &= 9{,}2 - 1{,}8 = 7{,}4. \end{aligned}$$

Das Gas enthielt also:

$$\frac{7{,}4 \cdot 51}{9{,}4} = 40{,}1 \text{ Proz. Methan},$$

$$\frac{1{,}8 \cdot 51}{9{,}4} = 9{,}8 \text{ Proz. Äthan},$$

$$\frac{0.2 \cdot 51}{9{,}4} = 1{,}1 \text{ Proz. Stickstoff},$$

so daß die Gesamtanalyse ergibt:

1,2	Proz.	dampfförmige Kohlenwasserstoffe,
0,3	„	Kohlensäure,
32,4	„	ungesättigte Kohlenwasserstoffe,
0	„	Sauerstoff,
2,5	„	Kohlenoxyd,
12,6	„	Wasserstoff,
40,1	„	Methan,
9,8	„	Äthan,
1,1	„	Stickstoff.

Eine Kontrolle über die Genauigkeit der Explosionsanalyse bietet der Sauerstoffverbrauch und die Kontraktion. Angewendet waren:

79,6 ccm Luft
— 63,1 „ Stickstoff

$$16{,}5 \text{ ccm} + \left(10{,}3 - \frac{10{,}3 \cdot 4{,}4}{100}\right) = 26{,}4 \text{ ccm Sauerstoff.}$$

Zurückgewonnen wurden 5,5 ccm, gebraucht also 20,9 ccm. 7.4 Methan erforderten das Doppelte und 1,8 Äthan das 3,5fache ihres Volumens an Sauerstoff, gleich 21,1 ccm, was innerhalb der Versuchsfehler mit 20,9 ccm übereinstimmt.

Die Kontraktion hätte für Methan 14,8 ccm, für Äthan 4,5 ccm, also zusammen 19,3 ccm betragen sollen; gefunden wurden 19,2 ccm.

Graefe fand, daß höhere Homologen als Äthan im Ölgas nicht festgestellt werden konnten.

F. T. Treadwell und H. N. Stokes[1]) haben gefunden, daß die Berthelotsche Methode der Leuchtgasanalyse, nach welcher es möglich sein soll, mittels Brom die schweren Kohlenwasserstoffe vom Benzol zu trennen und dieses dann mit rauchender Salpetersäure zu bestimmen, nicht anwendbar ist. Es absorbiert nämlich einerseits Brom außer dem Äthylen auch das Benzol, andererseits oxydiert rauchende Salpetersäure Kohlenoxydgas, so daß es möglich war, dieses bei längerem Schütteln vollständig zu entfernen.

Es existiert zurzeit keine einfache Methode zur Trennung der schweren Kohlenwasserstoffe.

Eine wesentlich größere Genauigkeit der Verbrennungsanalysen kann man erreichen, wenn man in den S. 123 und 125 beschriebenen Apparaten nach dem Vorschlag von Drehschmidt und von Dennis und Hopkins[2]) nicht mit Luft, sondern mit Sauerstoff verbrennt. Es ist dann möglich, den gesamten, aus Sumpfgas, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Gasrest zur Verbrennung zu bringen. Auch geben die Bestimmungen von Kohlenoxyd, Sumpfgas, Wasserstoff und Stickstoff durch eine einzige Verbrennung und Bestimmung der dabei erhaltenen Kontraktion, der gebildeten Kohlensäure und des verbrauchten Sauerstoffs recht befriedigende Resultate.

[1]) F. T. Treadwell und H. N. Stokes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**. 3131.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**. 179.

Da die Sauerstoffbestimmung aber ebensoviel Zeit in Anspruch nimmt, als die direkte Bestimmung des Kohlenoxyds, so möchte ich im allgemeinen vorziehen, den Gehalt des letzteren Gases direkt zu ermitteln.

Will man die Genauigkeit der Analyse so weit als möglich treiben, so müssen alle Messungen über Quecksilber geschehen. Hat man nur kleine Quantitäten Gas zur Verfügung, so braucht man am besten den Apparat S. 58. Bei Verwendung von größeren Quantitäten erhält man auch mit der Bürette mit Temperatur und Druckkorrektion (S. 44) und mit den mit Quecksilber gefüllten Pipetten gute Resultate.

Unter diesen Verhältnissen ist es dann stets zweckmäßig, den gesamten nicht absorbierbaren Gasrest von Wasserstoff, Methan, Äthan und Stickstoff weiter zu verarbeiten. Man absorbiert dann zuerst mittels Alkohol (S. 243) oder mittels Nickelcyanid (S. 245) Benzol (wenn man Nickelcyanid verwendet, muß man erst die Kohlensäure absorbieren) und alle dampfförmigen Kohlenwasserstoffe. Hierauf mittels Ätznatron die Kohlensäure, mittels rauchender Schwefelsäure die schweren Kohlenwasserstoffe, mittels Phosphor den Sauerstoff und mittels Kupferchlorürlösung das Kohlenoxyd. Zu diesem Zweck muß das Gas erst in einer schon mehrmals gebrauchten Kupferchlorürpipette und ein zweites Mal mit einer ganz wenig gebrauchten Kupferchlorürpipette geschüttelt werden.

Der Gasrest besteht aus Wasserstoff, Methan, Äthan und Stickstoff.

In diesem Gasrest bestimmt man den Wasserstoffgehalt entweder durch fraktionierte Verbrennung (S. 162), oder durch Absorption mit festem Palladium, oder mit flüssigem Palladiumsol.

Alle drei Methoden geben bei richtiger Ausführung, wobei genau auf die früher gegebenen Vorschriften zu achten ist, gute Resultate.

Der dann verbleibende Gasrest wird nach einer der Verbrennungsmethoden verbrannt.

Es ist durchaus nicht leicht, bei einer vollständigen Leuchtgasanalyse für den letzten Gasrest genau übereinstimmende Resultate zu erhalten. Es hat dies seinen Grund vor allem darin, daß bei den vorhergegangenen Absorptionen leicht ein ganz kleiner Rest nicht absorbiert wurde. Weniger als 0,1 Proz. Äthylen muß natürlich schon einen sehr merklichen Fehler in der Methanbestimmung

veranlassen. Die Kohlenoxydbestimmung ist stets ungenau, wenn man nicht nach einer vorgängigen Absorption mit schon öfter gebrauchter Kupferchlorürlösung mit ganz wenig gebrauchter Lösung die Absorption vollendet.

Knorre (s. S. 117) hat vorgeschlagen, mit Kupferoxyd den gesamten letzten Gasrest in einem Quarzrohr zu verbrennen. Obgleich ich nicht bezweifle, daß diese Methode bei peinlichster Innehaltung aller Bedingungen ganz scharfe Werte gibt, so hat sie doch den großen Nachteil, daß es sehr schwer ist, die Endpunkte, wobei einerseits bei einer Temperatur von 250° aller Wasserstoff, andererseits bei starker Glühhitze alles Methan verbrannt ist, zu finden. So nahm eine derartige fraktionierte Verbrennung des Wasserstoffs bei einer Temperatur von 250 bis 280° etwa $1^1/_2$ Stunden in Anspruch, wobei das Gas 14mal hin und her geführt werden mußte.

Da die Volumenabnahmen schließlich nur etwa $^1/_2$ ccm betragen und die Erwärmung der Quarzröhre mit einem Brenner das Gas in der Bürette etwas ausdehnt, so wirken diese beiden Einflüsse im entgegengesetzten Sinne.

Will man die Absorption des Kohlenoxyds umgehen, so kann man Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Palladiumasbest bei einer Temperatur von ungefähr 400° fraktioniert verbrennen. Vermeidet man dabei ängstlich, daß der Asbest zum Glühen kommt, so erhält man scharfe Resultate. Das Volumen der dabei gebildeten Kohlensäure ist gleich dem Volumen des Kohlenoxyds; für jedes Volumen Kohlenoxyd verschwindet $^1/_2$ Volumen Sauerstoff.

5. Schwefelbestimmung.

Der Schwefel ist im Leuchtgas entweder als Schwefelwasserstoff oder als Schwefelkohlenstoff oder in irgend einer anderen Form an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden vorhanden.

Gereinigtes Leuchtgas soll frei von Schwefelwasserstoffgas sein. Man bestimmt den Schwefelwasserstoff, indem man das Leuchtgas in passenden Absorptionsapparaten mit einer Lösung von Bleinitrat zusammenbringt und das gebildete Schwefelblei abfiltriert, in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure oxydiert, mit einem Tropfen Schwefelsäure behandelt, eindampft, glüht und wägt.

Bunte[1]) verfährt bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Rohgase in der Weise, daß er 100 ccm des Gases in der von ihm erfundenen Bürette abmißt und dann von einer Jodlösung so lange zutreten läßt, bis keine Entfärbung derselben mehr eintritt:

$$SH_2 + J_2 = S + 2\,JH.$$

Die Jodlösung stellt man her durch Lösen von 1,134 g reinen Jods und 10 g Jodkaliums in 1 Liter Wasser, davon entspricht 1 ccm $^1{}_{10}$ ccm Schwefelwasserstoff bei 0° und 760 mm Druck. Durch Zusatz von Stärkekleister kann die Reaktion sehr verschärft werden; man läßt dann so lange Jodlösung zu, bis der Stärkekleister die charakteristische Blaufärbung der gebildeten Jodstärke annimmt.

Schwefelwasserstoff kann man von Kohlensäure trennen, indem man dieselben mit Braunstein zusammenbringt. Der Schwefelwasserstoff wird zurückgehalten.

Den Schwefelkohlenstoff kann man entweder als xanthogensaures Kali oder als Triäthylphosphinverbindung zur Abscheidung bringen.

A. Vogel[2]) hat gefunden, daß die kleinsten Mengen von Schwefelkohlenstoff in einer alkoholischen Auflösung von Kaliumhydroxyd die Bildung von xanthogensaurem Kali veranlassen:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH = CS\begin{cases} OC_2H_5 \\ SK \end{cases} + H_2O.$$

Um den Schwefelkohlenstoff zu bestimmen, leitet man das Gas durch eine alkoholische Lösung von Ätzkali, bringt sodann den Alkohol zur Verdunstung, säuert mit Essigsäure schwach an und fällt mit einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht, im Falle Schwefelkohlenstoff da war.

Eine außerordentlich scharfe Reaktion auf Schwefelkohlenstoff ist von A. W. Hofmann[3]) angegeben worden. Leitet man ein Gas, welches Spuren von Schwefelkohlenstoff enthält, durch eine Lösung von Triäthylphosphin in Äther, welcher sich in einem passenden Absorptionsapparat befindet, so färbt sich die Flüssigkeit

[1]) Bunte, Journ. f. Gasbel. **31**, 898 (1888).
[2]) A. Vogel, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1853, S. 369.
[3]) A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. **115**, 293.

rot, nach dem Verdunsten des Äthers bleiben schöne rubinrote Kristalle:

$$P(C_2H_5)_3 + CS_2 = P(C_2H_5)_3CS_2.$$

Da jedoch ein nicht unbeträchtlicher Teil von Schwefel im Leuchtgas weder als Schwefelwasserstoff noch als Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, so macht man gewöhnlich nur die Gesamtschwefelbestimmung.

Fig. 118.

Unter den vielen Methoden, die zur Gesamtschwefelbestimmung im Leuchtgas angegeben sind, ist nach zahlreichen Versuchen des Verfassers die im nachfolgenden beschriebene Fig. 118 die beste.

Dieselbe ist im wesentlichen die von Drehschmidt angegebene, nur ist bei derselben an Stelle eines Bunsenbrenners, der in einem aus Metall und Glas hergestellten Gehäuse brennt, eine gewöhnliche tubulierte Retortenvorlage und eine kleine Stichflamme getreten. Der Verfasser hält diese Einrichtung

für zweckmäßiger, weil er gefunden hat, daß seine Studierenden den Drehschmidtschen Glasaufsatz sehr häufig zerbrachen.

Das zu untersuchende Leuchtgas wird in einem Experimentiergasmesser gemessen und durch einen kurzen Gummischlauch, der durch einen Schraubenquetschhahn *b* geführt ist und über der Verbrennungsröhre *c* steckt, nach der Vorlage *A* geführt. Das Verbrennungsrohr ist eine etwa 5 mm weite gewöhnliche Glasröhre, die in der Mitte etwas abgebogen und am Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Die Vorlage *A* ist vor der Glasbläserlampe zu einer schwachen Röhre ausgezogen, vermittelst welcher sie bei *d* mittels eines Gummistückes mit den Absorptionsapparaten *D* verbunden ist. In den Tubus der Vorlage ist mittels eines überzogenen Stückes Gummischlauch das gläserne Dreiwegstück *e* eingesetzt. Dasselbe ist durch den Gummischlauch *f* mit dem mit Bimssteinstücken gefüllten Zylinder *B* verbunden, welcher aus einem Tropftrichter mit Kalilauge berieselt werden kann, um etwa in der Luft des Laboratoriums vorhandenen Schwefelwasserstoff zu entfernen.

Der ganze Apparat ist bei *g* mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlluftpumpe verbunden.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man die Absorptionsflaschen mit je 20 ccm einer 5proz. Kaliumcarbonatlösung. In die beiden ersten Waschflaschen gibt man außerdem noch einige Tropfen Brom, um vorhandene Schwefligsäure zu Schwefelsäure zu oxydieren.

Es ist zweckmäßig, den Gasmesser einige Zeit vorher in Gang zu bringen, damit man sicher ist, daß er nur das zu untersuchende Gas enthält.

Ist der Apparat zum Versuch bereit, so setzt man die Wasserstrahlluftpumpe in Gang, so daß ein sehr lebhafter Luftstrom durch den Reinigungszylinder *B*, die Vorlage *A* und die Waschflaschen *D* gesaugt wird, entzündet ein kleines, etwa 1 cm langes Flämmchen an der Spitze des Verbrennungsrohres *c*, während dieses noch außerhalb der Vorlage ist, und schiebt dieses durch das Dreiwegstück *e* in die Vorlage *A*. Durch passendes Verschieben der Verbrennungsröhre im Korkstopfen *h* stellt man das Flämmchen so ein, daß es etwa in der Mitte der Vorlage brennt, sich aber etwas unter einer Horizontalebene befindet, die man durch den untersten Punkt des Tubulus der Vorlage legen kann.

Die Flamme brennt dann ohne Schwierigkeiten stundenlang ganz ruhig weiter. Befindet sich hingegen das Flämmchen oberhalb des Tubulus in der Wölbung der Vorlage, so erlischt sie, weil die Verbrennungsprodukte an dieser Stelle nicht schnell genug durch den zugeführten Luftstrom weitergeschafft werden. Vermittelst des Schraubenquetschhahnes ist es leicht, die Flamme so zu regulieren, daß sie mit ganz scharfen Umrissen brennt, ein Zeichen dafür, daß vollständige Verbrennung stattfindet.

Sind etwa 50 Liter Gas verbrannt, so unterbricht man den Versuch. Die Vorlage *A* und der Inhalt der Waschflasche *D* werden in ein Becherglas ausgespült. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Vertreibung des Broms gekocht und mit verdünnter heißer Baryumchloridlösung gefällt, der Schwefel als schwefelsaurer Baryt gewogen und der Gehalt desselben an Gas unter Berücksichtigung des Barometerstandes, der Temperatur und der Tension des Wasserdampfes berechnet.

6. Ammoniakbestimmung.

Zum Zweck der Ammoniakbestimmung saugt man nach Tieftrunk[1]) das Gas durch einen passenden Absorptionsapparat mit Normalsäure und mißt das Gasvolumen mit einer Gasuhr.

Hat man Rohgas zu untersuchen, so schaltet man zwischen Gasuhr und Absorptionsapparat eine Waschflasche mit mit Essigsäure schwach angesäuerter Bleizuckerlösung und ein Rohr mit Baumwolle ein, um Schwefelwasserstoff und Teer zurückzuhalten.

Durch Zurücktitrieren der Normalsäure findet man den Ammoniakgehalt.

Ist das Gas sehr teerhaltig, so muß die Normalsäure vor dem Zurücktitrieren filtriert werden. Man verwendet dann nur einen abgemessenen Teil der Flüssigkeit für die Titration und rechnet auf die Gesamtmenge zurück.

7. Kohlensäurebestimmung.

Mit großer Schärfe läßt sich die Kohlensäure mit einem von Rüdorff angegebenen Apparat (Fig. 119) bestimmen. Derselbe besteht aus einem dreihalsigen Glasgefäß *A*, in dessen einem

[1]) Cl. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, S. 287.

Tubulus ein mit Indigolösung gefülltes Manometer *B* befestigt ist, der zweite Tubulus enthält eine in Kubikzentimeter geteilte Hahnpipette *C*, der dritte einen Glashahn oder einen doppelt durchbohrten Stopfen mit zwei Röhren, von denen die eine am Boden der Flasche mündet, die andere dicht unter dem Stopfen abgeschnitten ist.

Fig. 119.

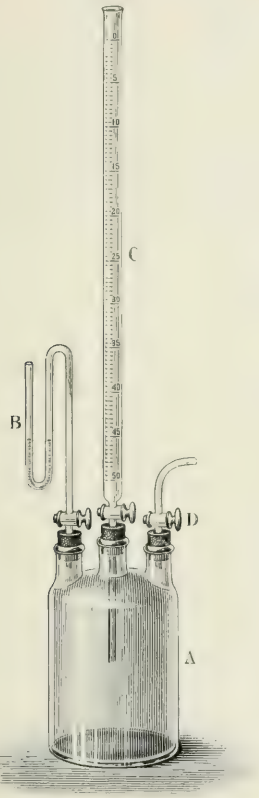
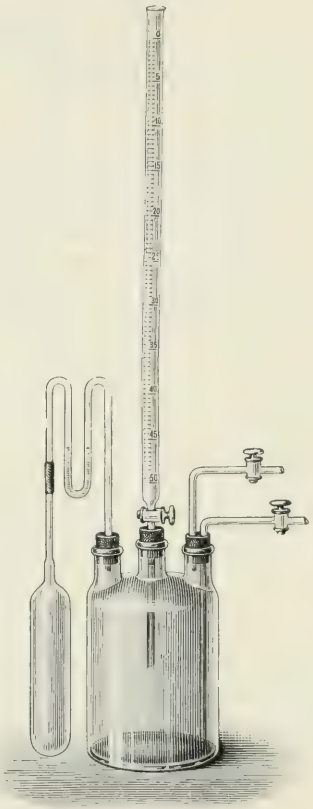


Fig. 120.



Der Rauminhalt der Flasche muß genau bekannt sein. Zur Ausführung eines Versuches leitet man durch *D* so lange Leuchtgas ein, bis alle Luft aus der Flasche verdrängt ist, wobei man das leichte Gas oben eintreten, die schwere Luft unten austreten läßt. Man schließt hierauf die Hähne und stellt das Manometer *B* auf Null ein, indem man den in der Flasche vorhandenen Überdruck vorsichtig herausläßt. Tropft man dann aus der Pipette *C*

Kalilauge in die Flasche, so wird die Kohlensäure absorbiert. Man kann das Volumen der vorhandenen Kohlensäure direkt in der Bürette ablesen, wenn man nur das Manometer nach der Absorption durch Einlaufenlassen von Kalilauge wieder auf Null bringt.

Das Gas muß natürlich bei dieser Bestimmung frei von Schwefelwasserstoff sein. Sollte dies nicht stattfinden, so leitet man dasselbe, ehe man es in den Apparat bringt, über Braunstein. Zur Vermeidung von Temperaturdifferenzen ist es zweckmäßig, den Apparat während des Versuches in ein großes Gefäß mit Wasser zu stellen.

Selbstverständlich ist der Apparat in dieser Form abhängig von der Temperatur und den Druckschwankungen der Atmosphäre. Man kann sich davon unabhängig machen, indem man hinter das Manometer noch ein Pettersson sches Kompensationsrohr schaltet, wie es Fig. 120 zeigt.

Dritter Abschnitt.

Acetylengas.

Wegen der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der Acetylengas aus Calciumcarbid dargestellt werden kann und den Gefahren, die bei der Verwendung von unreinem Acetylengas durch schlecht konstruierte Apparate oder unrichtige Handhabung derselben entstehen können, ist die Analyse desselben eine von den Aufgaben, die für den Analytiker von besonderem Interesse sind.

Es muß besonders darauf aufmerksam gemacht werden, daß es zur Erlangung maßgebender Resultate vollständig unzulässig ist, von einem Calciumcarbid, welches zur Darstellung des Gases dienen soll, eine kleine Quantität zu entnehmen und daraus in einem kleinen Versuchsapparat Acetylen zu entwickeln und dieses zu analysieren. Das käufliche Calciumcarbid ist so ungleichmäßig in seiner Zusammensetzung, daß nur eine Mittelprobe aus einer größeren Masse der Durchschnittszusammensetzung entspricht. Da das Calciumcarbid aber sehr hart ist und wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nur schwierig ohne große Verluste zerkleinert werden kann, so ist es das beste, das Gas zu analysieren, welches sich aus einer großen Masse von Carbid entwickelt hat.

Da das käufliche Calciumcarbid häufig mit Calcium, Phosphorcalcium, Aluminiumcarbid und Schwefelaluminium verunreinigt ist, so kommen bei der Analyse die nachfolgend genannten Gase in Frage:

1. Acetylen,
2. Sauerstoff,
3. Stickstoff,
4. Wasserstoff,
5. Sumpfgas,
6. Phosphorwasserstoff,
7. Siliciumwasserstoff,
8. Schwefelwasserstoff.

Bei der Analyse verfährt man in der Weise, daß man zuerst mit rauchender Schwefelsäure (Fig. 206) das Acetylen absorbiert; dabei ist es nötig, das Gas so lange in der Pipette mit dem Reagens zu schütteln, bis beim Zurückführen in die Bürette keine Volumenverminderung mehr eintritt. Es ist jedoch sehr schwierig, die letzte Spur von Acetylen zur Absorption zu bringen.

Hierauf absorbiert man mit pyrogallussaurem Kali den Sauerstoff. Phosphor kann nicht angewendet werden, da selbst geringe Quantitäten von Acetylen die Absorption des Sauerstoffs mit Phosphor sehr stark beeinträchtigen, so daß es unmöglich ist, auch nur einigermaßen richtige Sauerstoffbestimmungen auszuführen.

Hierauf führt man den verbliebenen Gasrest über ammoniakalische Kupferchlorürlösung, wodurch die letzte Spur von Acetylen zur Absorption gelangt. Der dann verbleibende Gasrest kommt zur Bestimmung des etwa vorhandenen Sumpfgases und Wasserstoffs zur Verbrennungsanalyse. Es wird nach den S. 249 angegebenen Methoden untersucht.

Handelt es sich nur um die Sauerstoffbestimmung, so absorbiert man zuerst mit mit Schwefelsäure versetzter Kupfervitriollösung (s. S. 268) den Phosphorwasserstoff und bringt das Gas dann mit einer geringen Quantität pyrogullussauren Kalis in einer Quecksilberpipette (Fig. 36) zusammen, was man vorher mit Acetylengas gesättigt hatte. Diese Art der Arbeit ist notwendig, da das Acetylen zu den Gasen gehört, die bedeutend löslich in Wasser sind.

Im allgemeinen ist jedoch der zuerst beschriebenen Art und Weise der Analyse der Vorzug zu geben, weil man so durch die Absorption mit rauchender Schwefelsäure die Hauptmasse des Acetylens sofort entfernt und dadurch die Fehler, die aus der Löslichkeit des Acetylens in Absorptionsmitteln leicht entstehen, ausschließt.

Da die Möglichkeit vorliegt, daß Acetylengas, welches Phosphorwasserstoff enthält, selbstentzündlich wird, so ist die Bestimmung dieses Bestandteiles von besonderem Interesse.

Lunge hat vorgeschlagen, das zu untersuchende Gas durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron zu leiten und die gebildete Phosphorsäure gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Bergé und Reychla haben vorgeschlagen, das Acetylengas durch Salpetersäure zu leiten, welche kleine Mengen von Metallsalzen enthält, oder in eine saure Quecksilberchlorürlösung. Die Genannten fanden in 1 cbm Gas 945 ccm Phosphorwasserstoff und 1032 bis 1417 ccm Schwefelwasserstoff.

Eine sehr gute Methode, um Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Siliciumwasserstoff nebeneinander zu bestimmen, besteht darin, daß man das Gas nach der S. 260 beschriebenen

Methode direkt verbrennt und die gebildete Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

Obgleich kein Zweifel ist, daß diese Methoden von großer Schärfe sind, so sind sie doch zu zeitraubend; es ist wünschenswert, eine Methode zu haben, die rein volumetrisch die Trennung des Acetylengases vom Phosphorwasserstoff gestattet, so daß die Analyse in wenigen Minuten ausgeführt werden kann.

Aus diesem Grunde hat der Verfasser mit L. Kahl zusammen eine Reihe von Lösungen untersucht, von denen sich hoffen ließ, daß sie als Trennungsmittel von Phosphorwasserstoff und Acetylen verwendet werden könnten. Zu diesem Zweck wurde eine größere Quantität Phosphorwasserstoff durch Erhitzen von alkoholischer Kalilauge mit weißem Phosphor dargestellt und derselbe über Wasser in einem gläsernen Gasometer aufgefangen. Derselbe enthielt erhebliche Mengen von Wasserstoff und geringe Quantitäten von Luft; die nachfolgend mitgeteilten Zahlen können darum keinen Anspruch auf völlige wissenschaftliche Richtigkeit machen. Das Acetylen wurde aus einem kontinuierlich wirkenden Apparat, nach dem Prinzip des Döbereinerschen Feuerzeuges konstruiert, immer frisch hergestellt.

Die Gase wurden in der Weise mit den Reagenzien zusammengebracht, daß man 1 ccm des Reagens in eine mit Quecksilber gefüllte Pipette einsaugte, hierauf 100 ccm Gas einführte, dann drei Minuten lang schüttelte und hierauf den nicht absorbierten Teil des Gases in einer Gasbürette maß. Bei Reagenzien, die das Quecksilber stark angreifen, wurde das Reagens in einen kleinen Kugelabsorptionsapparat gebracht, der sich zwischen einer mit Quecksilber gefüllten Gaspipette und einer Gasbürette befand; durch drei Minuten lang dauerndes Hin- und Herführen wurde die Absorption bewirkt.

Die in der nachfolgend mitgeteilten Tabelle angeführten Zahlen geben die Anzahl Kubikzentimeter Gas an, welche 1 ccm des fraglichen Reagens bei der oben mitgeteilten Arbeitsweise zu absorbieren vermochte.

Diese Werte lehren, daß von den untersuchten Lösungen die schwefelsaure Kupfersulfatlösung das beste Absorptionsmittel zur Trennung von Phosphorwasserstoff und Acetylen ist.

Vielfache Versuche, die so gewonnenen Resultate zur Absorption in Gaspipetten zu verwerten, führten zu dem Resultat, daß

Angewendetes Reagens	Absorbierter Phosphorwasserstoff ccm	Absorbiertes Acetylen ccm
I. 1 ccm salzsaures Kupferchlorür, nach Cl. Winklers Vorschrift dargestellt (Hempel, Gasanalytische Methoden, S. 186)	39,8	9,4
II. 1 ccm salzsaure Kupferchloridlösung, hergestellt durch Zusammenbringen von 10 g kristallisiertem Kupferchlorid, $CuCl_2 2H_2O$, 100 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure	8,6	5,2
III. 1 ccm schwefelsaure Kupfersulfatlösung, hergestellt durch Zusammenbringen von 15,6 g Kupfervitriol, $CuSO_4 5H_2O$, mit 100 ccm Wasser und 5 ccm einer verdünnten Schwefelsäure, die erhalten wurde durch Mischen von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure mit 4 Vol. Wasser . . .	8,8	0,2
IV. 1 ccm unterchlorigsaures Natron, hergestellt durch Zusammenbringen von 10 g kristallisierter Soda mit 100 ccm Wasser und einem Überschuß an Chlorkalk und hierauf folgendem Filtrieren	3	0,6
V. 1 ccm unterbromigsaures Natron, hergestellt durch Zusammenbringen von 100 g Ätznatron mit 1250 ccm Wasser und 25 g Brom	Beim Zusammenkommen mit den Gasen traten Explosionen ein	
VI. Dieselbe Lösung wie unter V., nur 4fach mit Wasser verdünnt	—	1,3
VII. Unterchlorigsaures Natron, hergestellt durch Einleiten von Chlor in Ätznatron. Dasselbe war durch Zusatz von Ätznatron und Wasser auf ganz gleichen Titer und ganz gleiche Alkalinität mit Lösung V. gebracht worden. Der Titer wurde mit Penotscher Lösung, die Alkalinität mit Normalschwefelsäure bestimmt	—	0,7
VIII. Übermangansaures Kali, 5 proz.	3,2	2,6
1,25 Proz. . .	1	1,2
IX. Salpetersaures Silber, 3 Proz.	—	1,6
X. Salpetersaure Kupfersulfatlösung, hergestellt durch Zusammenbringen von 250 ccm konzentrierter Salpetersäure, 250 ccm Wasser und 78,0 g Kupfervitriol, $CuSO_4 5H_2O$	1,2	0,8

die Einwirkung des Lichtes von großem Einfluß auf die Resultate war. Zunächst wurde versucht, in einer mit Acetylengas gefüllten doppelten Gaspipette eine mit Acetylengas gesättigte schwefelsaure Kupfersulfatlösung herzustellen. Es zeigte sich jedoch, daß selbst im zerstreuten Tageslicht die Kupferlösung beim Stehen immer neue Quantitäten von Acetylen aufnahm. Die gleiche Erscheinung zeigte unterchlorigsaures Natron. Ein eingehenderes Studium der Reaktion lehrte ferner, daß das Verhalten des Acetylengases ein ganz verschiedenes ist, je nachdem dasselbe mit Kupfersulfat allein oder mit Kupfersulfat und metallischem Quecksilber bei Gegenwart von Phosphorwasserstoff zusammengebracht wird. Wir fanden, daß bei Gegenwart von Quecksilber und überschüssigem Kupfersulfat die Volumenverminderung, welche durch die Absorption des Phosphorwasserstoffs aus Acetylengas entsteht, genau dem vierfachen Volumen des vorhandenen Phosphorwasserstoffs entspricht.

Um zunächst festzustellen, ob Acetylengas, welches frei ist von Phosphorwasserstoff, sich verschieden verhält, je nachdem es nur mit Kupfersulfat oder mit Kupfersulfat und Quecksilber zusammengebracht wird, wurde in der Weise verfahren, daß man Acetylengas zunächst mit Kupfersulfat vollständig von allem Phosphorwasserstoff befreite und dann in einem passenden kleinen Kugelapparat einerseits mit Kupfersulfat, andererseits mit Kupfersulfat und Quecksilber zusammenbrachte.

Die Messungen ergaben, daß 2 ccm einer sauren Kupfersulfatlösung in beiden Fällen genau dieselbe Menge, nämlich 0,4 ccm, absorbierten. Die Durchführung der Versuche wurde wesentlich erschwert durch den Umstand, daß der Phosphorwasserstoff sich im Licht in Berührung mit lufthaltigem Wasser unter Abscheidung von Phosphor und Bildung von Wasser zersetzt, wodurch es außerordentlich schwer wird, Gasgemische von genau bekannter Zusammensetzung auch nur für kurze Zeit herzustellen.

Die nachfolgend mitgeteilten Werte sind in der Weise erhalten, daß man in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette genau gemessene Quantitäten von Acetylen und Phosphorwasserstoff zusammenbrachte. Der Phosphorwasserstoff war durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Ätzkali mit weißem Phosphor hergestellt.

Die direkte Absorption mit Bromwasser in einer gewöhnlichen Absorptionspipette ergab aus einem Gemisch von 50,4 ccm Stick-

stoff und 48.2 ccm des dargestellten Phosphorwasserstoffs eine Volumenabnahme von 25,8 ccm. Eine zweite Absorption mit dem verbliebenen Gasrest ergab keine weitere Volumenverminderung. Hieraus berechnet sich der Gehalt dieses Phosphorwasserstoffgases zu 53,5 Proz.

Ein Gemisch von 94 ccm Stickstoff und 2 ccm desselben Phosphorwasserstoffgases ergab bei der Absorption mit Kupfersulfatlösung eine Volumenverminderung von 1 ccm, entsprechend einem Gehalt von 50 Proz.

Ein Gemisch von 91,8 ccm Stickstoff und 2,2 ccm Phosphorwasserstoff ergab mit Kupfersulfat 1,1 ccm, entsprechend 50 Proz.

Ein Gemisch von 94 ccm Stickstoff und 5,2 ccm Phosphorwasserstoff ergab 3 ccm, entsprechend 57,6 Proz.

Ein Gemisch von 91,6 ccm Stickstoff und 5,2 ccm Phosphorwasserstoff ergab 3 ccm, entsprechend 57,1 Proz.

Ein Gemisch von 94,3 ccm Stickstoff und 2,9 ccm Phosphorwasserstoff ergab 1,5 ccm, entsprechend 51,7 Proz.

Alle Versuche wurden mit möglichster Sorgfalt ausgeführt. Die vorhandene Schwankung in den erhaltenen Resultaten hat ihren Grund in der Zersetzlichkeit des Phosphorwasserstoffs durch den im Wasser gelösten Sauerstoff unter Einfluß des Lichtes. Da man gezwungen ist, die Büretten feucht zu halten, um keine Fehler durch die Tension des Wasserdampfes zu erhalten, so ist dieser Einfluß selbst bei der Arbeit über Quecksilber nicht auszuschließen.

Die nachfolgenden Werte zeigen aber trotzdem zur Genüge, daß man in einer sauren Kupfersulfatlösung und Quecksilber ein sehr gutes Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff aus Acetylengas hat.

Als Mittelwert ergibt sich für den verwendeten Phosphorwasserstoff ein Gehalt von 52,4 Proz.

Gemische von Acetylen und Phosphorwasserstoff ergaben nun beim Schütteln mit Quecksilber und 3 ccm einer vorher mit Acetylengas gesättigten sauren Kupfersulfatlösung, wie zu Versuch III hergestellt, die Werte in nebenstehender Tabelle.

Die vorhandenen Schwankungen haben zum Teil auch ihren Grund in der Schwierigkeit, das Reagens in stets gleicher Weise mit Acetylengas gesättigt zu erhalten.

Zum Zweck der Bestimmung des Phosphorwasserstoffs in einem Acetylengas mißt man dasselbe zunächst in einer mit Quecksilber

gefüllten Gasbürette, dann treibt man dasselbe in eine mit Quecksilber gefüllte Gaspipette, welche 3 ccm der wie oben beschrieben zubereiteten sauren Kupfersulfatlösung enthält, die durch Zuführung von einer genügenden Menge von Acetylen vorher für dieses Gas abgesättigt worden ist, schüttelt drei Minuten und mißt hierauf den verbleibenden Gasrest. Der vierte Teil des so gefundenen Volumens entspricht dem Acetylen.

Angewendete Menge des Acetylengases	Angewendete Menge des 52,4 proz. Phosphorwasserstoffs	Gefundene Volumenverminderung	Menge des Phosphorwasserstoffs, welcher vorhanden war	Durch den Versuch gefundene Phosphorwasserstoffmenge unter der Annahme, daß dieselbe den vierten Teil der gefundenen Volumenverminderung beträgt
92,8	5,6	11,2	2,9	2,8
90,2	7,4	13,4	3,9	3,4
94,6	2,4	4,6	1,2	1,15
92,2	5,2	10,6	2,7	2,65
94	3,2	8,3	1,67	2,0
82	5,4	11	2,82	2,75

Da das Acetylengas sich aus einer stark alkalischen Flüssigkeit entwickelt, so stammt der Schwefelgehalt des Gases, welcher von einer ganzen Anzahl von Analytikern gefunden worden ist, wahrscheinlich zum größten Teil nicht vom Schwefelwasserstoff, sondern von geschwefelten organischen Verbindungen.

Vierter Abschnitt.

Gase, welche bei der Schwefelsäurefabrikation auftreten.

Bei der Schwefelsäurefabrikation handelt es sich um die Untersuchung der Gase auf:

1. Schweflige Säure; hierbei kann es wünschenswert sein, das gleichzeitig in geringer Menge darin befindliche Schwefelsäureanhydrid zu bestimmen.
2. Stickoxyd.
3. Salpetrige Säure.
4. Sauerstoff.
5. Unter Umständen kann eine Prüfung auf Stickoxydul erwünscht sein.

1. Schweflige Säure.

Bei der Schwefelsäurefabrikation handelt es sich in erster Linie um die Bestimmung der schwefligen Säure in den Röstgasen. Für diesen Zweck ist ganz allgemein die Reichsche Probe eingeführt.

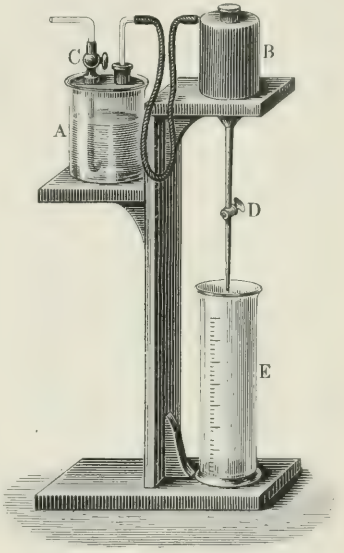
Der Reichsche Apparat, Fig. 121, besteht aus einer zweimal tubulierten Absorptionsflasche A, dem Aspirator B und dem gläsernen Meßzylinder E, welche auf einem hölzernen Gestell aufgestellt sind. Zwischen A und B befindet sich ein etwa 30 cm langer Gummischlauch. Das Gefäß A beschickt man zur Hälfte mit Wasser und mit 10 oder 20 ccm einer $^1/_{10}$-n-Jodlösung und etwas Stärkekleister, den Aspirator B mit Wasser.

Vor dem Versuch verdrängt man alle Luft durch das zu untersuchende Gas aus der Rohrleitung, welche zum Apparat führt. Dann überzeugt man sich, ob der Apparat dicht ist, was man leicht tun kann, indem man bei geschlossenem Hahn C aus dem Aspirator Wasser ausfließen läßt. Der Apparat ist dicht,

wenn das Wasser nach kurzer Zeit, sobald die Luft im Inneren der Flasche *A* entsprechend ausgedehnt ist, völlig aufhört zu tropfen.

Zur Ausführung der Bestimmung öffnet man dann den Hahn *C* und mißt in dem Zylinder *E* die Wassermenge, welche nötig ist, um so viel Gas aufzusaugen, damit die Jodlösung entfärbt wird. Während des Versuches schüttelt man die Flasche *A*. Da die ausgelaufene Wassermenge gleich dem untersuchten Gasvolumen weniger der in der Flasche *A* absorbierten schwefligen Säure ist, das Quantum der absorbierten schwefligen Säure aber dem angewendeten Jod entspricht, so kann man den Prozentgehalt an schwefliger Säure leicht berechnen. Bei feinen Versuchen müssen natürlich Temperatur- und Druckschwankungen berücksichtigt werden.

Fig. 121.



Unter Anwendung von 10 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung gibt Lunge in seinem Handbuch der Soda-Industrie zur Umgehung aller Rechnung nachfolgende Tabelle:

Ausgeflossenes Wasser ccm	Gehalt des Gases Vol.-Proz. SO_2	Ausgeflossenes Wasser ccm	Gehalt des Gases Vol.-Proz. SO_2	Ausgeflossenes Wasser ccm	Gehalt des Gases Vol.-Proz. SO_2
82	12	106	9,5	148	7
86	11,5	113	9	160	6,5
90	11	120	8,5	175	6
95	10,5	128	8	192	5,5
100	10	138	7,5	212	5

Der Gehalt der Röstgase soll, vorausgesetzt, daß beim Austritt derselben aus der Bleikammer noch 6 Vol.-Proz. Sauerstoff vorhanden sind, nach Gerstenhöfer beim Verbrennen von Schwefel 10,6, beim Rösten von Schwefelkies 8,8 Proz. SO_2 betragen.

Enthalten die Gase die Oxyde des Stickstoffs, wie es mit den Kammergasen immer der Fall ist, so muß man nach dem

Vorschlag von Raschig[1]) 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von essigsaurem Natron zusetzen, um genaue Resultate zu erhalten. Sorgt man dafür, daß keine Tröpfchen von Schwefelsäure mit den Kammergasen zur Jodlösung treten können, indem man etwa die Gase durch ein Röhrchen mit Glaswolle streichen läßt, so kann man nachträglich auch noch ihren Gehalt an Nitrose feststellen. Denn alle salpetrige Säure wird in der essigsauren Lösung ebenfalls festgehalten und setzt dabei ihr Äquivalent an Essigsäure in Freiheit. Etwa vorhandene Untersalpetersäure verhält sich ebenso, indem sie sich dabei in salpetrige Säure und Salpetersäure spaltet, und das Stickoxyd schließlich geht in dem Augenblick, wo die schweflige Säure der Gase von Jod oxydiert wird, durch den stets vorhandenen Sauerstoff in ein Oxydationsprodukt über, das sich ebenfalls als salpetrige Säure auflöst. Man gibt also nach Bestimmung der schwefligen Säure einen Tropfen Phenolphtalein zur entfärbten Flüssigkeit und titriert mit $^1/_{10}$-n-Natronlauge bis zur Rotfärbung. Von dem gefundenen Volumen sind 10 ccm für die Jodwasserstoffsäure aus den 10 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung, ferner weitere 10 ccm für die entsprechende Menge Schwefelsäure, die nach der Gleichung

$$SO_2 + 2\,J + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4$$

entstanden ist, in Abzug zu bringen, und alles, was man mehr verbraucht hat, wie diese 20 ccm $^1/_{10}$-n-Natronlauge, zeigt Salpetersäure oder salpetrige Säure an.

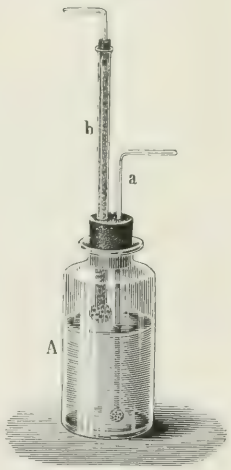
Ganz genau ist diese Bestimmungsmethode der Nitrose freilich nicht, weil bei jeder Titration mit Phenolphtalein als Indikator die Kohlensäure der Luft stört und eigentlich durch Auskochen zu entfernen wäre. Das ist jedoch hier wegen der salpetrigen Säure, die beim Auskochen ebenfalls fortgeht, nicht angängig, und andere gegen Kohlensäure unempfindliche Indikatoren sind des Natriumacetats wegen nicht anwendbar. Auch ist zu bedenken, daß am Anfang des Kammersystems, wo der Gehalt der Gase an schwefliger Säure ein Vielfaches von dem an Nitrose ist, die Bestimmung der letzteren naturgemäß ungenau sein wird, weil zu ihrer Titration nur etwa 1 bis 2 ccm $^1/_{10}$-n-Natronlauge nötig sein werden. Aber da der Nitrosegehalt der Kammergase zwischen Anfang und Ende der Kammer sich nur unwesentlich

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 1182.

ändert, nämlich um die geringe Menge, die in der niederfallenden Schwefelsäure gelöst ist, oder die sonstwie verloren geht, so steht nichts im Wege, ihn am Ende des Systems zu bestimmen, wo sich das Verhältnis zugunsten der Nitrose verschiebt, wo man zur Entfärbung der angewandten 10 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung ein sehr großes Volumen Kammergase absaugen muß und daher auch viel Nitrose in den Reichschen Apparat bekommt.

Will man Schwefelsäure neben schwefliger Säure bestimmen, so verfährt man nach G. Lunge und F. Salathe [1]) in der Weise, daß man das Gemisch beider Gase durch eine titrierte Jodlösung leitet, mit arsenigsaurem Natron die von der schwefligen Säure beanspruchte Jodmenge bestimmt und dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbaryum die Schwefelsäure fällt. Die genannten Autoren haben gezeigt, daß Schwefelsäureanhydrid mit den gebräuchlichen Absorptionsapparaten schwer zurückzuhalten ist, sie haben sich darum mit Erfolg der vorstehend abgebildeten Einrichtung, Fig. 122, bedient. Dieselbe besteht aus einer gewöhnlichen Waschflasche, welche aber als Gasableitungsrohr *b* ein hohes mit Glassplittern gefülltes, unten zu einer durchlochten Kugel aufgeblasenes Rohr trägt. Das zu untersuchende Gas tritt durch *a* ein, durchstreicht die Flüssigkeit und geht dann durch das Rohr *b*. Durch Verschieben des Rohres *b* ist es leicht, eine Stellung zu finden, bei welcher das Gas kleine Mengen der Absorptionsflüssigkeit mit fortführt und dadurch die Glassplitter dauernd mit Reagens benetzt hält.

Fig. 122.



Lunge und Salathe wendeten drei solcher Waschflaschen an, um das Schwefelsäureanhydrid in den Röstgasen zu bestimmen.

Um ganz geringe Mengen von schwefliger Säure und Schwefelsäure in der Luft nachzuweisen, hängt man nach Ost Leinwandlappen auf, deren Schwefelsäuregehalt man nach Wochen und Monaten nach der Veraschung bestimmt.

[1]) G. Lunge und F. Salathe, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 1877, S. 1824.

2 a. Stickoxydul.

Stickoxydulgas läßt sich in der Weise bestimmen, daß man die von salpetriger Säure und Untersalpetersäure mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure befreiten Gase in dem in Fig. 82 gezeichneten Apparat fraktioniert, kondensiert und dann in dem so konzentrierten Gas durch Explosion mit Knallgas das N_2O bestimmt. Die so entstehende Volumenvermehrung ist halb so groß wie das Volumen des N_2O. Dabei ist, wenn an N_2O reiche Gase vorliegen, nicht zu vergessen, daß das Stickoxydulgas stark löslich in Wasser ist, die Absorptionsmittel darum unbedingt mit dem von denselben unabsorbierbaren Gasrest sorgfältig gesättigt werden müssen.

2 b. Stickoxyd.

Das Stickoxydgas kann bei unregelmäßigem Kammerbetrieb in Frage kommen.

Cl. Winkler[1]) schlägt vor, zur Bestimmung desselben die Kammergase zuerst durch konzentrierte Kalilauge und dann unter Zuleitung von Luft durch zwei kleine Absorptionszylinder mit konzentrierter Schwefelsäure zu schicken. Man ermittelt die Menge der so entstandenen salpetrigen Säure durch Titration mit $^1/_{10}$-n-Chamäleonlösung oder durch Zersetzung im Nitrometer. Es sollen wenigstens drei bis fünf Liter genommen werden.

3 a. Salpetrige Säure.

Cl. Winkler[2]) hat die salpetrige Säure in den Kammergasen in der Weise bestimmt, daß er durch 2 bis 5 ccm $^1/_{100}$-n-Chamäleonlösung, die vorher mit Schwefelsäure angesäuert und etwas verdünnt worden war, so lange mittels eines Aspirators Gas durchsaugt, bis Entfärbung eintritt. Aus der ausgeflossenen Wassermenge konnte, entsprechend dem Vorgange von Reich, der Gehalt dann berechnet werden.

Mit vollkommen gutem Erfolg wurden übereinstimmende Resultate erzielt mit den nach obiger Methode erhaltenen, wenn man die salpetrige Säure erst durch konzentrierte Schwefelsäure absorbiert und dann mit $^1/_{10}$-n-Chamäleonsäure titriert.

[1]) Cl. Winkler, Anleitung zur Untersuchung der Industriegase, S. 314.
[2]) Ebendaselbst, S. 304.

3 b. Untersalpetersäure.

Bei der Schwefelsäurefabrikation wird es sich immer nur um Untersalpetersäure neben salpetriger Säure handeln können. Nach Cl. Winkler und G. Lunge geschieht das am besten dadurch, daß man erst die Untersalpetersäure mit der salpetrigen Säure zusammen mit konzentrierter Schwefelsäure absorbiert.

In der so erhaltenen Lösung wird ein Teil mit $^1/_{10}$-n-Chamäleonlösung titriert, der andere im Nitrometer als Stickoxyd bestimmt. Aus den so erhaltenen Zahlenwerten läßt sich der Gehalt an beiden Gasen dann berechnen.

4. Sauerstoff.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Kammergase entfernt man aus denselben zuerst durch Absorption mit Kalilauge alle sauren Bestandteile und führt sie hierauf, dem Vorschlag von Lindemann entsprechend, mit Phosphor aus.

Fünfter Abschnitt.

Analyse der bei der Elektrolyse von Chloriden auftretenden Gase.

Durch die Durcharbeitung der elektrolytischen Prozesse zur Darstellung von Chlor und ätzenden Alkalien ist die Analyse der dabei auftretenden Gase zu einer der Arbeiten geworden, die zur Kontrolle der fraglichen Arbeiten eine große Wichtigkeit erlangt haben.

Die aus der Anodenzelle auftretenden Gase enthalten neben freiem Chlor und Sauerstoff Kohlensäure, Kohlenoxyd. Beim Quecksilberverfahren kann auch Wasserstoff in Frage kommen. Die Stromausbeute ist um so besser, je höher der Gehalt der Gase an Chlor ist, je geringer der Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt wird.

Für den praktischen Betrieb erhält man genügend genaue Werte, wenn man die Gase mit einer einfachen, mit Wasser gefüllten Gasbürette ansaugt, die Größe des eingenommenen Gasvolumens sofort durch Ablesung bestimmt und dann mittels einer kleinen 5 ccm-Pipette eine 50 proz. Lösung von Jodkalium durch das Gummiverschlußstück der Bürette ansaugt. Schüttelt man dann das Gas mit dem Jodkalium, so wird alles Chlor augenblicklich absorbiert, Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bleiben zurück.

Zur Bestimmung der in den Gasen enthaltenen kleinen Mengen von Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff kann man sich des in Fig. 6 angegebenen Apparates bedienen. Hat man denselben mit Kalilauge gefüllt, so sammeln sich die in kleiner Menge im Apparat enthaltenen Gase in demselben an.

Schlötter[1]) absorbiert Chlor mit Hydrazinsulfat, es entwickelt für 2 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff:

$$N_2H_4 + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + 2\,N.$$

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 301.

Die Kohlensäure absorbiert man dann mit Natronlauge.

Treadwell und Christie[1]) absorbieren mit einer Lösung, die man erhält durch Auflösen von 4,95 g As_2O_3 in verdünnter Kalilauge und nachträgliches Entfärben der durch Phenolphtalein rot gefärbten Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und Auffüllen auf 1 Liter. Sie verwenden 100 ccm dieses Reagens und absorbieren dann die Kohlensäure mit Kalilauge. Die Lösung wird mit $^1/_{10}$-n-Jodlösung zurücktitriert.

Hierauf führt man die Gase in die Kalipipette, alsdann in eine mit metallischem Kupfer, Ammoniak und kohlensaurer Ammoniaklösung gefüllte Pipette für feste und flüssige Absorptionsmittel (siehe S. 141), um den Sauerstoff zu bestimmen. Den Wasserstoff bestimmt man durch Verbrennung mit Luft nach einer der im Abschnitt 3, S. 103 bis 117 angegebenen Methoden.

Die unter anderen Verhältnissen, zumal bei der diaphragmalosen Elektrolyse zumeist auftretenden Gase sind Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff, zu deren Analyse man zweckmäßig den Sauerstoff mit der Kupferpipette absorbiert. Die Anwendung von Phosphor ist gefährlich, da man damit zuweilen Explosionen erhält.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1930.

Sechster Abschnitt.

Analyse der atmosphärischen Luft.

Es handelt sich bei der Analyse der atmosphärischen Luft um die Bestimmung:

1. des Wasserdampfes,
2. der Kohlensäure,
3. des Kohlenoxyds,
4. des Sauerstoffs,
5. des Ozons, und
6. des Argons.

Am häufigsten wird aus sanitären Gründen die Kohlensäure und das Wasser zu bestimmen sein.

1. Bestimmung des Wasserdampfes in der atmosphärischen Luft.

Die Wasserbestimmung kann mit großer Schärfe dadurch ausgeführt werden, daß man gemessene oder gewogene Volumina Luft durch mit Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrit gefüllte Röhren leitet und deren Gewichtszunahme bestimmt. Dabei muß selbstverständlich das zu verwendende Chlorcalcium vorher mit Kohlensäure behandelt werden, damit nicht etwa basisches Salz darin ist, welches durch Kohlensäureaufnahme sein Gewicht ändern könnte. Das käufliche Phosphorsäureanhydrit ist nie rein, es hat immer gewisse Spuren von Phosphor und phosphoriger Säure; man leitet daher vor der Verwendung zweckmäßig längere Zeit einen Strom von trockener Luft durch die Absorptionsapparate.

Ein sehr schöner Apparat, welcher die Feuchtigkeit und den Kohlensäuregehalt der Luft genau direkt volumetrisch zu bestimmen gestattet, ist von Pettersson angegeben worden (siehe Kohlensäurebestimmung in der Luft, S. 289).

Man kann den Wassergehalt der Luft auch in dem Apparat von Pettersson-Palmquist (S. 303) bestimmen, wenn man diesen mit konzentrierter Schwefelsäure füllt.

Für die meisten Zwecke gibt das Haarhygrometer und das Psychrometer genügend genaue Resultate.

Das von Saussure erfundene Haarhygrometer wird in ausgezeichneter Ausführung von Hermann Pfister in Bern hergestellt.

Die Eigenschaft der entfetteten Haare, sich je nach dem Feuchtigkeitsgrad der Luft zu verlängern oder zu verkürzen, liegt der Konstruktion des Instrumentes zugrunde. Durch oftmaliges völliges Trocknen und darauf folgendes völliges Durchfeuchten des Haares soll dasselbe nach Pfister die Eigenschaft erlangen, daß es ganz regelmäßige Ausdehnungserscheinungen zeigt.

Fig. 123.

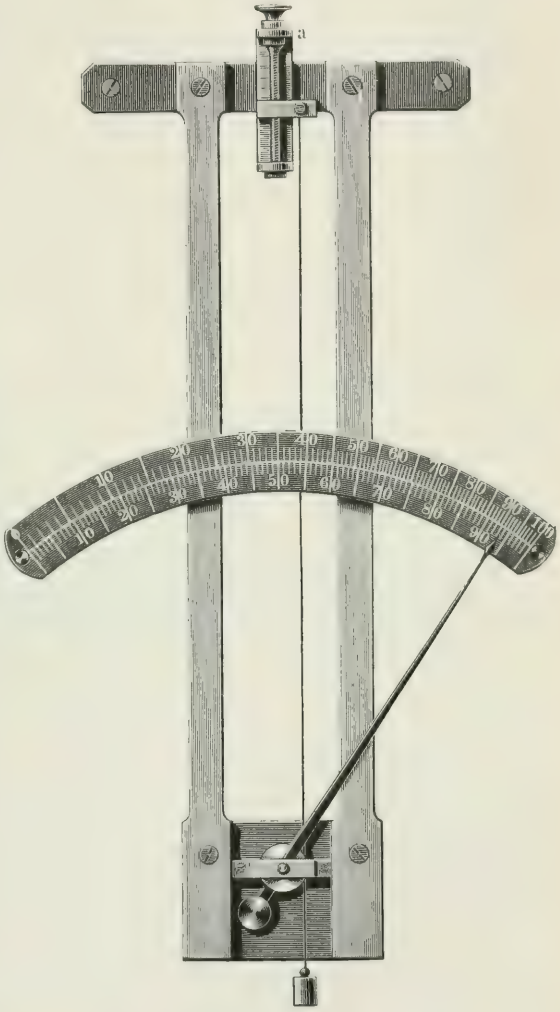


Fig. 123 gibt die Anordnung.

An einem passenden Gestell ist ein, wie vorstehend angedeutet, präpariertes Haar befestigt. Mittels einer kleinen Rolle übertragen sich die Längenveränderungen auf den Zeiger B, der an der Skala C direkt die relative Feuchtigkeit angibt.

Das Augustsche Psychrometer beruht auf dem Prinzip, daß Wasser an der Luft um so rascher verdunstet und dabei seiner Umgebung um so mehr Wärme entzieht, je weiter die Luft vom Sättigungszustande entfernt ist. Aus der Temperaturerniedrigung $(t - t^1)$, welche ein in geeigneter Weise angefeuchtetes Thermometer

erfährt, berechnet man die Tension e des Wasserdampfes in der Luft nach der Formel:

$$e = e^1 - k\,(t - t^1)\,b,$$

wobei e^1 die der Temperatur t^1 entsprechende Tension, b der Barometerstand in Millimetern und k ein empirischer Faktor ist, der nach den Untersuchungen Regnaults folgende Werte hat:

In kleinen geschlossenen Zimmern . .	= 0,001 28
In großen „ „ . .	= 0,001 00
In Sälen mit offenen Fenstern	= 0,000 77
In Höfen	= 0,000 74
Im Freien ohne Wind	= 0,000 90

2. Kohlensäurebestimmung in der atmosphärischen Luft.

Es ist durch vielfältigste Erfahrung erwiesen, daß die Luft durch den Atmungsprozeß Eigenschaften erlangt, die einen gesundheitsschädlichen Einfluß auszuüben vermögen, wenn sich die dabei erzeugten Stoffe über eine gewisse Grenze anhäufen. Da man nicht imstande ist, mit einfachen Hilfsmitteln die dabei auftretenden Körper zu bestimmen, so benutzt man nach dem Vorschlag von v. Pettenkofer den Kohlensäuregehalt als einen Maßstab für die Qualität der Luft.

Der Kohlensäuregehalt der Luft soll nach Pettenkofer durch Atmung nicht über 0,1 Proz. angehäuft werden.

Zur quantitativen Bestimmung eignet sich am besten das zuerst von Saussure angewendete, von Pettenkofer modifizierte Verfahren, welches darin besteht, daß man die Kohlensäure eines abgemessenen Luftvolumens durch eine Barythydratlösung von bekanntem Gehalt absorbieren läßt und den nicht gebundenen Teil des Baryts durch Titrieren mit Oxalsäure bestimmt. Dieses Verfahren ist von sehr vielen Forschern benutzt und in Kleinigkeiten modifiziert worden, eine sehr praktische Form ist demselben von W. Hesse gegeben worden.

Cl. Winkler[1]) beschreibt die Methode folgendermaßen:

„W. Hesses Methode[2]). Dieselbe gewährt gegenüber der v. Pettenkoferschen Methode, die ihr zugrunde liegt, die großen

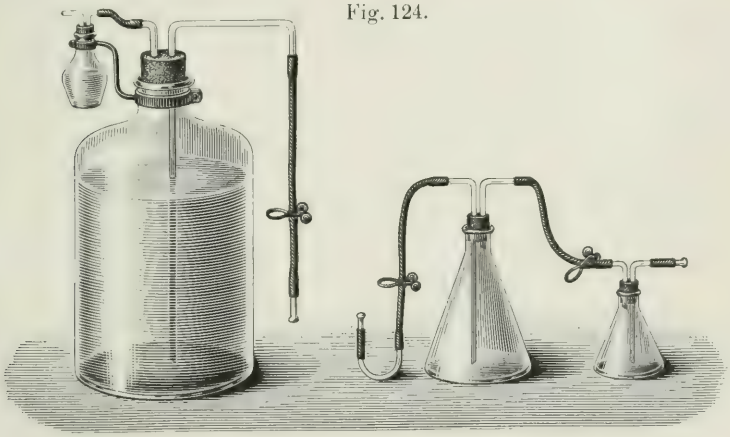
[1]) Cl. Winkler, Anleitung zur Untersuchung der Industriegase, S. 375.

[2]) Dr. W. Hesse, Anleitung zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft, nebst einer Beschreibung des hierzu nötigen Apparates; Eulenbergs Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin und öffentliches Sanitätswesen, N. F. **31**, 2.

Vorteile, die Kohlensäurebestimmung erheblich zu vereinfachen, abzukürzen und im Untersuchungsraume selbst zu Ende führen zu können, wodurch ihre Vornahme in viel größerem Umfang als bisher ermöglicht wird. Durch die Verminderung der zu untersuchenden Luftvolumina wurde es möglich, den Untersuchungsapparat so zu verkleinern, daß man ihn bequem bei sich führen kann, ohne deshalb in der Zahl der Untersuchungen beschränkt zu sein.

Der erforderliche Apparat zerfällt in einen stationären und einen transportablen Teil.

Fig. 124.



A. Der im Laboratorium befindliche Reserveapparat umfaßt folgende Gegenstände:

1. Einen mehrere Liter fassenden Glasballon mit konzentriertem Barytwasser. Man gibt etwa 1 kg Baryumhydroxyd nebst 50 g Chlorbaryum auf 4 bis 5 kg destilliertes Wasser. Der Verbrauch wird je nach Bedarf durch Zugabe von Wasser gedeckt, solange sich letzteres aus dem im Überschuß vorhandenen Material sättigt.

2. Eine Flasche mit verdünntem Barytwasser, die mit einer Vorlage zur Dekarbonisierung der eindringenden Luft versehen ist. Es besteht dieselbe aus einem Glaskölbchen, das mit konzentrierter Kalilauge getränkte Bimssteinstückchen enthält (Fig. 124). Das verdünnte Barytwasser wird hergestellt, indem man auf je 1 Liter Wasser etwa 30 ccm konzentriertes Barytwasser gibt, oder

auch direkt, indem man 1,7 g eines Gemisches von Baryumhydroxyd und Chlorbaryum (20 : 1) in 1 Liter destilliertem Wasser löst.

3. Eine Flasche Oxalsäurelösung, und zwar 5.6325 g kristallisierte Oxalsäure zu 1 Liter Wasser. 1 ccm = 1 ccm CO_2.

4. Eine Flasche Phenolphtalein. 1 Tl. auf 250 Tle. Alkohol.

B. Der transportable Apparat enthält:

1. Fünf starkwandige, konische Erlenmeyersche Kochflaschen von $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{12}$ und $^1/_{16}$ Liter Inhalt mit gut passenden, doppelt durchbohrten Gummipfropfen. Jede der ersten vier Flaschen wird an der Stelle geeicht, bis zu welcher der für sie passende Pfropfen eindringt, und ihr Inhalt mit dem Schreibdiamant auf der äußeren Wandung verzeichnet. Zu jedem der ersten vier Kolben gehören zwei in die Durchbohrungen des Pfropfens passende Glasstäbchen von 3 bis 5 cm Länge, die oben eine knopfartige Verbreiterung besitzen und unten gut abgerundet sind.

2. Eine starkwandige 10 ccm-Pipette.

3. Eine Bürette von 10 bis 15 ccm Inhalt, in $^1/_{10}$ ccm geteilt, mit Glashahn und 7 bis 10 cm lang ausgezogener Spitze.

4. Eine 300 ccm haltende Flasche mit verdünntem Barytwasser mit Schutzvorlage (wie bei A. 2.). Dieselbe füllt sich, mit der im Laboratorium befindlichen, verdünntes Barytwasser enthaltenden, großen Reserveflasche in Verbindung gebracht, durch deren Heberrohr von selbst (Fig. 124). Vor Beginn der Untersuchung werden dem Barytwasser einige Tropfen Rosolsäurelösung zugesetzt. Je schwächer die Färbung, desto schärfer die Reaktion, doch darf die Färbung nicht so schwach sein, daß sie undeutlich wird. Die geeignete Rötung erhält sich etwa drei Tage lang, dann blaßt sie so weit ab, daß wieder einige Tropfen Rosolsäurelösung zugesetzt werden müssen.

5. Eine Flasche zu $^1/_4$ Liter mit verdünnter Oxalsäure. Die Verdünnung wird so hergestellt, daß in den auf 240 ccm geeichten Kolben 25 ccm der titrierten Oxalsäurelösung gegeben werden, worauf man bis zur Marke Wasser auffüllt.

6. Ein Thermometer.

7. Ein Barometer (kleines Aneroid).

Die dem transportablen Apparat zugegebenen Maßflüssigkeiten reichen hin, um 30 Einzelbestimmungen, also, einschließlich jedes-

maliger Kontrollbestimmung und Titerstellung, mindestens 10 Untersuchungen vorzunehmen[1]).

Hinsichtlich der Ausführung von Kohlensäurebestimmungen nach dem Hesseschen Verfahren muß vorerst bemerkt werden, daß jede Bestimmung eine doppelte, mit verschieden großen Luftvolumina vorgenommene, ist. Demgemäß werden, je nachdem man einen kleineren oder einen größeren Kohlensäuregehalt in der Luft zu vermuten Ursache hat, Flaschen von $^1/_2$ und $^1/_4$ oder von $^1/_4$ und $^1/_8$, bzw. $^1/_4$ und $^1/_{12}$ Liter Inhalt zur Entnahme der Luftprobe verwendet. Diese erfolgt in der Weise, daß man die am Untersuchungsplatz aufgestellten Kolben bis an den Rand mit Wasser füllt, welches die Temperatur des Raumes hat, sie sodann wieder entleert und mit destilliertem Wasser nachspült, bei welcher Operation man sich nur davor zu hüten hat, daß keine Erwärmung der Kolben durch die Hand stattfindet und daß keine Atemluft in dieselben gelangt.

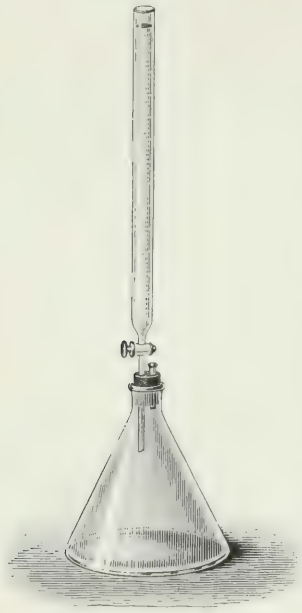
Um die Absorption der Kohlensäure zu bewerkstelligen, steckt man eine 10 ccm-Pipette durch die eine Öffnung des Verschlußpfropfens des Kolbens, spült sie mit einer kleinen Quantität angesaugten Barytwassers aus, saugt sie hierauf mit solchem bis zur Marke voll, setzt den Pfropfen samt der Pipette auf den Kolben auf und läßt die Flüssigkeit auslaufen, wobei die zweite Öffnung des Pfropfens mit dem Finger oder mit einem eingeschobenen Glasstäbchen so weit verkleinert wird, daß die verdrängte Luft eben entweichen kann. Hierauf wird der Glasstab dicht aufgesetzt und auch die andere Öffnung in gleicher Weise verschlossen, nachdem man die Pipette durch Erwärmen mit der Hand zum vollkommenen Ablaufen gebracht und sodann entfernt hatte. In gleicher Weise verfährt man mit einem zweiten Kolben von anderer Kapazität. Unter zeitweiligem Umschwenken läßt man nun beide Gefäße einige Zeit stehen und bestimmt inmittelst den Wirkungswert des Barytwassers.

Die Titerbestimmung wird derart vorgenommen, daß man in das oben erwähnte ungeeichte Kölbchen von $^1/_{16}$ Liter Inhalt nahezu so viel titrierte Oxalsäurelösung bringt, als bei der letzten Beobachtung verbraucht worden war, und sodann 10 ccm des zu untersuchenden Barytwassers mitten hineinfließen läßt. Dann erst

[1]) Der Hessesche Apparat ist komplett und zu mäßigem Preise von Emil Keller in Schwarzenberg (Sachsen) zu beziehen.

wird die Neutralisation durch weiteres Zutropfenlassen von Oxalsäurelösung vervollständigt und der Gesamtverbrauch an letzterer ermittelt. Es hat dieser Weg den Vorteil, daß man selbst in einer stark kohlensäurehaltigen Atmosphäre den Titer mit großer Genauigkeit bestimmen kann, da die Flüssigkeit nie einen genügenden Grad von Alkaleszenz erreicht, um nennenswerte Mengen von Kohlensäure aus der Luft zu absorbieren.

Fig. 125.



Beim Titrieren des mit Luft geschüttelten Barytwassers verzichtet man auf die vorherige Entfernung des kohlensauren Baryums, indem man auf folgende Art verfährt: Man entfernt den einen Glasstab aus dem Gummistopfen und ersetzt ihn sofort durch die Spitze der bereits mit Oxalsäurelösung gefüllten Bürette, dafür Sorge tragend, daß diese Spitze möglichst tief in das Innere der Flasche reicht (Fig. 125). Hierauf öffnet man den Hahn der Bürette und läßt die Oxalsäure erst rascher, zuletzt tropfenweise ausfließen, wobei man den im Inneren des Gefäßes entstehenden Überdruck, falls er den weiteren Ausfluß hindern sollte, durch momentanes Lüften des Glasstopfens aufhebt. Sobald der Eintritt vollkommener Entfärbung die Vollendung der Neutralisation anzeigt, notiert man den Stand der Bürette und titriert hierauf in gleicher Weise den Inhalt des zweiten Kolbens.

Es liegt auf der Hand, daß bei niedrigen Kohlensäuregehalten die Genauigkeit der Untersuchungsergebnisse um so größer ist, je größere Volumina an Luft angewendet werden, und deshalb bedient sich Hesse in allen Fällen, wo der Kohlensäuregehalt vermutlich unter dem Grenzwert für bewohnte Räume liegt, wie z. B. im Freien und überall da, wo es auf größte Genauigkeit ankommt, einer Flasche von $^3/_4$ oder 1 Liter Inhalt. Natürlich muß der Barytwasserzusatz immer so bemessen werden, daß bis zum Ende der Operation ein Überschuß von Baryumhydroxyd

vorhanden ist. Die geringe Menge Kohlensäure, welche das Barytwasser beim Einfließen in den Kolben aus der durch dasselbe verdrängten Luft aufnimmt, kommt außer Betracht.

Um das beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Grundluft und der Mauerluft anzuwenden, bedient sich Hesse des in Fig. 126 abgebildeten Apparates. Mittels einer Kautschukpumpe wird die Grundluft durch den Kolben gesaugt, worauf man die Leitungsröhren entfernt und in die Öffnungen des Kautschukstöpsels Glasstäbchen einschiebt. Die

Fig. 126.

Titrierung erfolgt in der früheren Weise, nur bedarf man konzentrierterer Reagenzien. So bediente sich Hesse bei Untersuchung der Gräberluft eines 10 mal so starken Barytwassers (10 ccm = etwa 10 ccm Oxalsäurelösung A. 3. = 10 ccm CO_2).

Bei der Berechnung der Analyse wird das angewendete Luftvolumen, richtigen Vergleiches halber, auf Normaldruck und Normaltemperatur reduziert. Da diese Rechnung immer etwas umständlich und zeitraubend ist, so hat sich Hesse das Verdienst erworben, eine Tabelle[1]) herauszugeben, welche die Zahlen enthält, mit denen die im unreduzierten Luftvolumen gefundene Kohlensäuregröße zu multiplizieren ist. Für jeden Temperaturgrad enthält die Tabelle den zu einem beliebigen Barometerstand gehörigen Multiplikator. Im übrigen empfiehlt Hesse folgenden Gang der Berechnung:

[1]) Dr. med. Walter Hesse, Tabellen zur Reduktion eines Gasvolumens auf 0° Temperatur und 760 mm Luftdruck. Braunschweig 1879.

1. Reduktion auf 0° C:

Der Ausdehnungskoeffizient für Gase ist von 0 bis 100° C = 0,3665, demnach für jeden Grad Celsius 0,003665;

aus 1 ccm Luft wird also bei einer Temperaturerhöhung von 0 auf 1° C: $1 + 0{,}003665$ ccm,

aus v wird bei einer Temperaturerhöhung von 0 auf t° C: $v\,(1 + 0{,}003665\,t)$;

umgekehrt wird aus

$1 + 0{,}003665$ ccm Luft bei einer Temperaturerniedrigung von 1 auf 0° C: 1 ccm,

$v\,(1 + 0{,}003665\,t)$ bei einer Temperaturerniedrigung von t auf 0° C: v.

$$1 \ldots\ldots\ldots\ldots \frac{v}{v\,(1 + 0{,}003665\,t)},$$

$$v \ldots\ldots \frac{v\,v}{v\,(1 + 0{,}003665\,t)} = \frac{v}{1 + 0{,}003665\,t}.$$

Bezeichnet man das auf 0° C reduzierte Volumen mit v_0, so ist:

$$v_0 = \frac{v}{1 + 0{,}003665\,t}.$$

2. Reduktion auf 760 mm Quecksilberdruck:

Da sich die Volumina umgekehrt wie die Drucke verhalten, die auf ihnen lasten, so ergibt sich, wenn man mit v das angewandte Volumen, mit v_1 das auf den Meeresspiegel reduzierte Volumen, mit b den abgelesenen Barometerstand, mit b_1 den Barometerstand am Meeresspiegel bezeichnet:

$$v : v_1 = b_1 : b \text{ oder } v_1 = \frac{v\,b}{b_1} = \frac{v\,b}{760}.$$

Setzt man in diese Gleichung für v den vorhin für die Temperaturreduktion gefundenen Wert ein, so erhält man:

$$v_{01} = \frac{v}{1 + \frac{0{,}003665\,t}{760}}\,b = \frac{v\,b}{760\,(1 + 0{,}003665\,t)}.$$

Ist z. B. $v = 556$ ccm, $b = 740$ mm, $t = 16$° C, so ist:

v_{01} (das auf 0° C und 760 mm reduzierte Volumen)

$$= \frac{556 \,.\, 740}{760\,(1 + 0{,}003665 \,.\, 16)} \text{ ccm}.$$

Bei Temperaturen unter 0° C verändert sich die Formel so, daß

$$v_{01} = \frac{vb\,(1 + 0{,}003665\,t)}{760}.$$

Ist z. B. $V = 223$ ccm, $t = 19°$, $b = 739$ mm, der Titer 11,5 und der Oxalsäureverbrauch im Versuch 6,2 ccm, so sind 11,5 — 6,2 = 5,3 ccm Oxalsäure weniger bis zum Eintritt der Neutralisation der Flüssigkeit verwendet worden, die 0,53 ccm CO_2 entsprechen, und es ergibt sich die Gleichung:

$$[223 - 10]\,^{1})\ 213 : 0{,}53 = 1000 : x,$$
$$x = 2{,}49 \text{ ccm (im unreduzierten Liter);}$$

der der Temperatur und dem Barometerstand entsprechende Multiplikator ist 1,100; folglich sind im reduzierten Liter 2,49 . 1,100 = 2,7 ccm, oder in der untersuchten Luft 2,7 p. m. CO_2 vorhanden.

$^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde genügt, um die ganze Operation der Kohlensäurebestimmung einschließlich der Kontrollbestimmung und Berechnung zu vollenden. Hesse empfiehlt zur Eintragung der Resultate das Schema[2]) auf folgender Seite, welches einige Beispiele[3]) enthält."

Eine sehr genaue Methode zur Bestimmung der Kohlensäure und des Wasserdampfes ist von Pettersson[4]) ausgearbeitet worden. Pettersson beschreibt die Methode wie folgt:

„Mit dem in Fig. 127 (s. S. 291) abgebildeten Apparat läßt sich in kurzer Zeit der Wasser- und Kohlensäuregehalt der Luft exakt bestimmen.

---

[1]) Abzug vom Volumen für das zugesetzte Barytwasser.

[2]) Hierbei ist h: Tagesstunde,
t: Temperatur in Celsiusgraden,
b: Barometerstand in Millimetern Quecksilber,
V: Volumen der Glaskolben,
Bw.: zugefügtes Barytwasser in Kubikzentimetern,
Titer: 9,35 : 10 ccm Bw. = 9,35 ccm Oxs. = 0,935 ccm CO_2,
Oxs.: verbrauchte Oxalsäurelösung in Kubikzentimetern,
CO_2 unreduz.: Kohlensäuregehalt im unreduzierten Liter in Kubikzentimetern,
CO_2 reduziert: Kohlensäuregehalt im reduzierten Liter = p. m.,
r. F.: relative Feuchtigkeit in Prozenten.

[3]) Die Beispiele zeigen, wie selbst unter den verschiedensten Modifikationen gut übereinstimmende Resultate erzielt wurden; die Berechnungen wurden mit Hilfe von Logarithmen ausgeführt, aber nur eine Dezimale in die Tabelle eingetragen.

[4]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **25**, 467—484.

Datum	Ort	Hausnummer	Stockwerk	Zahl der Stubenbewohner	h	t	b	V	Bw.	Titer	Oxs.	CO_2 unreduziert	Multiplikator	CO_2 reduziert	r. F.	Bemerkungen
18. 12. 78	Schwarzenberg	Pfarre	pt.	68	3 Nm.	22	710,5	984	40	27,1	28,0	8,6	1,156	9,0	73	nach zweistündigem Konfirmandenunterricht
								787	35		29,4	8,7		10,1		
								556	30		36,0	8,6		10,0		
								261	15		19,4	8,6		10,0		
								136	15		30,3	8,9		9,9		
4. 1. 79	„	Bad	I.	3	8^{30} Nm.	17	716,0	556	15	9,3	3,75	1,9	1,128	2,2	—	—
								261	15		8,7	2,1		2,4		
								136	15		11,5	2,0		2,3		
5. 1. 79	„	Luft aus dem Freien		—	12 M.	?	722,0	984	15	9,3	11,3	0,27	1,134	0,3	—	bei 21° im Zimmer titriert
								261	15		13,3	0,26		0,3		
19. 1. 79	„	Bad	I.	1	8 Vm.	17	732,0	984	10	9,35	4,1	0,5	1,103	0,6	—	—
								556	10		6,2	0,6		0,6		
								136	10		8,65	0,6		0,6		
27. 6. 79	Schneeberg	Apotheke	pt.	2	2^{45} Nm.	19	726,0	611	10	11,675	6,9	0,8	1,120	0,9	—	—
								279	10		9,6	0,8		0,9		

A ist eine Pipette mit Skalenrohr, welche oben mit zwei Reservoiren *B* (mit Glaswolle und Phosphorsäureanhydrid locker gefüllt) und *C* (mit Glaswolle und Natronkalk gefüllt) durch ein Rohrsystem von engen, aber nicht kapillaren Glasröhren kommuniziert. Diese Röhren sind in der Figur der Deutlichkeit halber viel zu weit gezeichnet, die übrigen Teile des Apparates, dessen Anordnung leicht aus der Zeichnung ersichtlich ist, sind aber, soweit wie möglich, im richtigen Maßstab abgebildet. Das ganze System der drei Glasreservoire ist in ein Gefäß mit Wasser eingesetzt, in welchem durch Bewegung eines Rührers (wovon

Fig. 127.

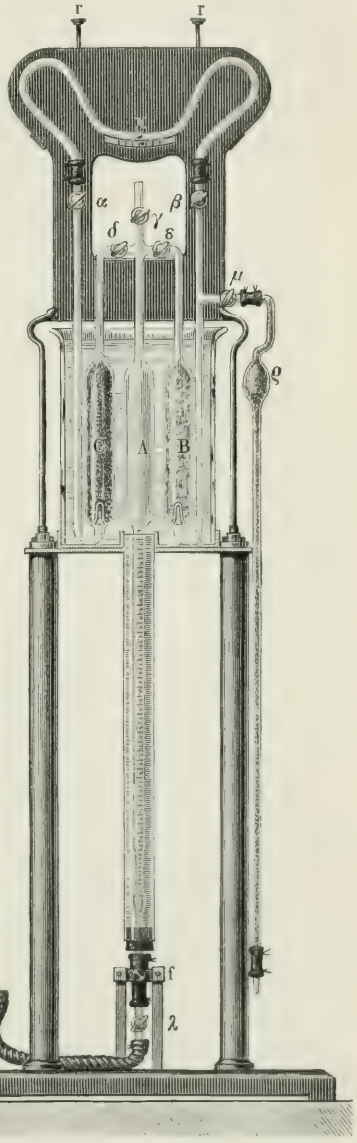
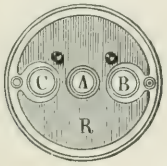


Fig. 128.



in Fig. 127 die Stiele *rr*, in Fig. 128 die Scheibe *R* sichtbar sind) eine gleichförmige, aber natürlich nicht konstante Temperatur erhalten wird.

Die Analyse besteht darin, die in der Pipette *A* abgemessene Luftprobe zuerst in das Trockengefäß *B* einzuführen, die Volumenverminderung beim Trocknen mittels des Skalenrohres zu messen, nachdem die Luft wieder in *A* zurückgebracht ist, und nachher in ähnlicher Weise die in der getrockneten Luft enthaltene Kohlensäure in *C* zu absorbieren und die Abnahme des Volumens in *A* zu messen. Die Ausführung der Analyse schließt also zwei

verschiedene Arten von Operationen ein: 1. Das Hin- und Zurückführen der Luftmasse von einem Gefäß zum anderen; 2. das Einstellen des Quecksilberniveaus im Skalenrohr und Abmessen des nach jeder Operation in A eingeschlossenen Luftvolumens.

1. Die zu analysierende Luft wird entweder direkt aus dem Zimmer oder durch eine ins Freie hinausreichende Glasröhre, welche mit der oberen Mündung der Pipette verbunden wird, aus der Atmosphäre geschöpft und dadurch in A eingeführt, daß man aus der vollständig gefüllten Pipette A das Quecksilber ungefähr bis zum unteren Nullstrich des Skalenrohres auslaufen läßt. Danach schließt man den Glashahn λ und reguliert den Stand des Quecksilbers mit der Schraube f, welche mittels einer Messingplatte auf ein Schlauchstück drückt, welches das Skalenrohr mit dem Glashahn λ verbindet. Ist das Niveau im Skalenrohr vorher annähernd richtig gestellt, so genügt eine unbedeutende Drehung mit der Schraube zu vollkommen scharfer Einstellung der Sperrflüssigkeit, was man außerdem mit der Lupe kontrollieren kann. Das Schlauchstück, auf welches die Schraube f wirkt, hat bisweilen einen bedeutenden Druck auszuhalten. Man wählt dasselbe von dickwandigem Gummirohr und näht, nachdem es auf seinem Platz angebracht, ein Stück starker Seide als Hülle darum; es hält dann beliebig lange, ohne zu bersten.

Ist die Pipette mit Luft gefüllt, so öffnet man δ, ε, α, β, so daß überall im Apparat derselbe Druck herrscht, und bewegt den Rührer, so daß alle Teile des Apparates dieselbe Temperatur annehmen. Der kleine Tropfen von Sperrflüssigkeit x, welcher sich im Differentialmanometer befindet, nimmt dann von selbst eine Ruhelage ein bei irgend einem Strich der kleinen Skala, welcher mit der Lupe genau zu beobachten ist, weil nach jeder folgenden Operation der Tropfen exakt auf denselben Punkt zurückgeführt werden muß, ehe man an die Volumenablesung schreitet. Nachdem man sich überzeugt, daß alle Temperatur- und Druckdifferenzen ausgeglichen sind, schließt man γ, δ, β und läßt ε offen. Man öffnet λ, hebt mittels einer Schlittenvorrichtung das Quecksilberreservoir, so daß die Pipette A sich allmählich mit Quecksilber füllt und die Luft darin nach B übergeführt wird. Da B vorher trockene Luft enthält, steigt natürlich der Druck darin beträchtlich, und obschon in meinen Apparaten das Volumen von B etwa $^1/_3$ größer ist als A (welches genau 100 ccm faßt), muß das be-

wegliche Quecksilberreservoir beinahe 130 cm gehoben werden, um das absperrende Quecksilberniveau von dem untersten Nullstrich des Skalenrohres bis zur T-förmigen Verzweigung des engen Verbindungsrohres oberhalb der Pipette *A* zu heben, wodurch das in *A* eingeschlossene Luftvolumen vollständig nach *B* übergeführt wird.

Phosphorsäureanhydrid absorbiert bekanntlich schnell und vollständig die Feuchtigkeit der Luft[1]). Es wird deshalb vielleicht befremden, daß nach meinen Erfahrungen die in *B* eintretende Luft 10 bis 20 Minuten in Berührung mit dem Anhydrid bleiben muß, um jede Spur Feuchtigkeit zu verlieren. Man kontrolliert dies leicht, indem man die getrocknete Luft wieder in *B* einführt und die Volumenverminderung bei der zweiten Absorption mißt. Man findet, daß allerdings der größte Teil des Wasserdampfes schon nach einigen Minuten absorbiert ist; die letzten Spuren werden aber erst nach längerem Verweilen im Trockengefäß *B* der Luft entzogen. Die scheinbare Verschiedenheit zwischen meiner Erfahrung über die Schnelligkeit, mit welcher Phosphorsäureanhydrid Wasserdampf vollständig absorbiert, und den früheren Untersuchungen erklärt sich leicht aus den verschiedenen Verhältnissen, unter denen wir operierten. Man hat bisher die Schnelligkeit, mit welcher ein über Phosphorsäureanhydrid streichender Luftstrom seinen Wassergehalt verliert, ermittelt. In meinen Experimenten wird ein stillstehendes Luftvolumen der wasserentziehenden Wirkung des Anhydrids ausgesetzt, und es ist natürlich, daß die Absorption dann längere Zeit in Anspruch nimmt, um vollständig zu werden.

Die Absorption der Kohlensäure in *C* wird durch ganz analoge Operationen ausgeführt. Es müssen dann die Hähne ε und α geschlossen und δ offen sein; γ bleibt während der ganzen Dauer des Versuches geschlossen, ebenso wie μ. Die Kohlensäure wird viel rascher von dem Natronkalk absorbiert als der Wasserdampf von dem Phosphorsäureanhydrid. Gewöhnlich sind zehn Minuten hinreichend, um die letzten Spuren von Kohlensäure zu entfernen, so daß nach Wiederholung des Absorptionsversuches keine Volumenverminderung im Skalenrohr zu bemerken ist. Da Natronkalk für jedes absorbierte Kohlensäuremolekül 1 Mol. Wasser verliert,

---

[1]) Siehe hierüber die Arbeiten von Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **4**, 177; sowie Dibbits, ebendaselbst **14**, 121.

erwartete ich natürlich, daß die aus *B* austretende kohlensäurefreie Luft eine kleine Menge von Feuchtigkeit enthalten würde, welche natürlich durch wiederholte Absorption in *B* zu entfernen wäre. Zu meiner Überraschung erwies sich aber die Luft nach der Kohlensäureabsorption vollkommen trocken, und obschon ich nach jeder Kohlensäurebestimmung die Luft in *B* überführte, konnte ich nur bei einigen Versuchen eine Volumenverminderung von etwa 0,003 oder 0,004 Proz. bemerken, welche allerdings in Rechnung gebracht wurde, aber möglicherweise zufällig sein kann, da die durchschnittliche Unsicherheit bei meinen Kohlensäurebestimmungen ungefähr 0,002 Proz. beträgt. Ich muß bemerken, daß ich in *C* scharf getrockneten und erhitzten Natronkalk anwende, und daß die Kohlensäurequantität, welche bei jedem Versuch absorbiert wird (besonders bei Analysen der atmosphärischen Luft von den Straßen in Stockholm, worin die Kohlensäure nur 0,039 bis 0,059 Proz. beträgt), verschwindend klein ist gegen die bedeutende Menge des Absorptionsmittels, welches gewiß ziemlich viel Kalk enthält. Mit zwei verschiedenen Apparaten habe ich dieselbe Erfahrung gemacht; aber ich behaupte nicht, daß jeder Natronkalk (welcher bekanntlich sehr verschieden zubereitet wird) dieselbe Wirkung ausüben, oder daß der Inhalt des Reservoirs *C* in meinem Apparat auch nach einigen Hunderten von Analysen das Wasser ebenso vollständig wie jetzt zurückhalten wird. Da es jedoch die Ausführung der Analyse erleichtert und verkürzt, wenn man die Luftprobe nur einmal zu trocknen braucht, und es sich, allerdings gegen meine Erwartung, herausgestellt hat, daß die bei der Kohlensäureabsorption gebildete Feuchtigkeit von dem Natronkalk selbst vollständig zurückgehalten werden kann, würde ich anraten, dem Natronkalk eine Quantität Ätzkalk beizumischen. Natürlich werden einige Kontrollversuche am besten darüber entscheiden, ob man sich auf die wasserentziehende Wirkung des Natronkalkes verlassen kann oder nicht.

2. Ich komme jetzt zu der Beschreibung der zweiten Art von analytischen Operationen, nämlich dem Einstellen und der Messung der Gasvolumina. Das Prinzip der neuen Methode erlaubt das Volumen der Luft nach jeder Absorption durch direkte Ablesung des Skalenrohres zu messen ohne Berücksichtigung der während des Versuches eingetretenen Temperatur- und Druckveränderungen. Schwankungen des äußeren Luftdruckes können die Messungen

nicht beeinflussen, da die Hähne γ und μ während des ganzen Versuches geschlossen sind. Durch Umrühren wird die Temperatur der Wassermasse, welche die Gefäße A, B und C samt dem Skalenrohr umgibt, gleichförmig erhalten. Allerdings ändert sich die Temperatur fortwährend, aber langsam, und damit steigt oder sinkt auch der Druck gleich viel in allen drei Reservoiren A, B und C. Je zwei von ihnen kommunizieren immer miteinander, das dritte ist aber abgetrennt von den übrigen. So z. B. kommunizieren während der Wasserbestimmung A und B durch den Hahn ε miteinander, und bilden ein System für sich, die Luft in C ist schon vom Anfang des Versuches an davon geschieden durch den geschlossenen Hahn δ. Es werden nun die oben beschriebenen Operationen mit der Luft in A ausgeführt, indem man sie in B überführt, dann wieder im getrockneten Zustand nach A zurückbringt und das Niveau des absperrenden Quecksilbers nach Augenmaß einstellt, so daß die Luft in A wieder annähernd den ursprünglichen Druck annimmt. Öffnet man dann den Hahn β, so bewegt sich der kleine Index x im Differentialmanometer nach rechts oder links, je nachdem man das Quecksilber im Skalenrohr zu niedrig oder zu hoch eingestellt hat. Man schließt λ und dreht die Schraube f, bis x genau seinen alten Platz eingenommen hat. Es ist einleuchtend, daß der Druck in A und B dann identisch ist mit dem in C herrschenden Luftdruck, weil die Luft in C durch den offenen Hahn α auf die linke Seite des Flüssigkeitstropfens x wirkt und die geringste Druckdifferenz eine große Verschiebung des Tropfens gegen die eine oder andere Seite verursachen würde. Die Empfindlichkeit ist in der Tat so groß, daß eine minimale Drehung von f, welche das Volumen der Luft in A um 0,002 ccm vergrößert oder verkleinert, den Index um 1 mm nach rechts oder links bewegt. Die Beschaffenheit des Flüssigkeitstropfens x, welcher die Rolle eines Index spielt, hat großen Einfluß auf die Größe des Ausschlages. Ich arbeite am liebsten mit einem Tropfen mit Indigo blau gefärbter konzentrierter Schwefelsäure, welcher — um leicht beweglich zu sein — nur 3 bis 4 mm von der Länge des Manometerrohres einnimmt. Das Rohr ist schwach gekrümmt, so daß der Tropfen von selbst seine Ruhelage in der Mitte sucht. Die Weite des Manometerrohres hat wenig Einfluß, wenn es nur nicht zu eng ist. Noch empfindlicher als Schwefelsäure ist ein Index von hochsiedendem Petroleum.

Da die Empfindlichkeit für kleine Druckdifferenzen so groß ist, muß man bei dem Öffnen der Hähne β und α sehr vorsichtig sein, damit nicht der Tropfen aus dem Manometerrohr herausgeschleudert wird. Man öffnet am besten nie α und β auf einmal, sondern hält den einen Hahn geschlossen, bis man die Einstellung des Niveaus im Skalenrohr einigermaßen getroffen hat. Wenn man so operiert, geht niemals eine Analyse verloren.

Aus dem vorigen geht hervor, daß das Wesen der Methode darin besteht, daß man nach jeder Operation die Luftprobe genau unter dieselben Druck- und Temperaturverhältnisse versetzt, welche in dem zweiten Teil des Systemes herrschen. Es herrsche z. B. zu Anfang des Versuches die Temperatur t und der Druck p in allen Teilen des Apparates. Während der Wasserabsorption ist die Luft in C in Ruhe und abgetrennt von A und B. Ihre Temperatur ändert sich allmählich von t zu t_1, der Druck von p zu p_1. Nach der Wasserabsorption wird die getrocknete Luft in A (und auch in B) in eben beschriebener Weise mit Hilfe der Schraube f und des Index x auf denselben Druck p_1 gebracht. Die Temperatur ist natürlich t_1. Die Bestimmung der Volumenverminderung am Skalenrohr geschieht also unter einem anderen Druck und einer anderen Temperatur als der ursprünglichen. Trotzdem gibt die Volumenverminderung direkt und ohne Korrektion die Feuchtigkeit der Luft in Volumprozenten an, gerade als ob die getrocknete Luft unter konstanter Temperatur und konstantem Druck gemessen wäre. Denn es ist leicht einzusehen, daß, wenn man die Temperatur im Wassergefäß und folglich auch im ganzen Apparat auf t zurückführen würde, die Luft auch wieder den ursprünglichen Druck p erhalten würde, ohne daß man irgend eine Veränderung in der Einstellung des Quecksilberniveaus im Skalenrohr oder des Index im Differentialmanometer vorzunehmen brauchte. Die Glasgefäße A und B einerseits, und C andererseits, sowie die darin enthaltenen Luftmengen verändern ihr Volumen in demselben Verhältnis. Deshalb eliminieren sich bei dieser Methode die Temperaturveränderungen während des Versuches von selbst und die Bestimmungen geben direkt (natürlich nach Berücksichtigung der Kalibrierungstabelle) den Wasser- und den Kohlensäuregehalt in Volumprozenten an. Einige Bemerkungen sind hier am Platz.

Der Einfluß von Temperaturschwankungen auf die beiden voneinander getrennten Luftvolumina (in A und B einerseits, in C

andererseits bei der Wasserbestimmung; in A und C einerseits, in B andererseits bei der Kohlensäurebestimmung) kompensiert sich gegenseitig wegen der gleichförmigen Ausdehnung der Glasgefäße und der trockenen Gase. Überläßt man, nachdem man einmal den Index in die Ruhestellung gebracht hat, den Apparat mit offenen Hähnen α und β (aber entweder δ oder ε geschlossen) sich selbst, so steht der Index auch unbeweglich still, obschon sich die Temperatur der Wassermenge um mehrere Zehntel Grade langsam ändert. Erst wenn die Temperaturveränderung auf ganze Grade steigt, bemerkt man beim Index eine Tendenz, sich nach rechts oder links zu bewegen. Es kommt das von der ungleichen Ausdehnung des festen Phosphorsäureanhydrids in B und des Natronkalkes in C. Die Ausdehnung dieser Substanzen kompensiert sich größtenteils, aber nie völlig, und der Einfluß dieser Fehlerquelle macht sich fühlbar, wenn das Experiment lange Zeit in Anspruch nimmt, als eine, obgleich geringe, Unsicherheit von einigen Millionsteln des Totalvolumens. Da die Bestimmung des Wassergehaltes der atmosphärischen Luft nach bisher gebrauchten Methoden diesen Grad von Genauigkeit niemals erreicht, ist diese Unsicherheit irrelevant, sobald der Apparat als Hygrometer gebraucht wird. Für die Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure wäre es aber wünschenswert, die Unsicherheit auszuschließen. Man kann die mangelnde Kompensation dadurch herstellen, daß man etwas Quecksilber in das eine Gefäß B oder C eintreten läßt, bis die Ausdehnung der Luft in beiden gleich wird. Mit meinem neuen Apparat habe ich diesen Ausweg nicht versucht, weil das folgende Verfahren zum Ziel führt.

Nachdem das Volumen der getrockneten Luft in A bestimmt ist, gehe ich nicht sogleich an die Kohlensäurebestimmung in demselben Luftvolumen. Bei der Wasserbestimmung steht das Volumen des Quecksilbers meistens in dem weiteren Teil des Skalenrohres. Anstatt die Kohlensäureabsorption an demselben Teil (Fig. 129) der Skala abzulesen (wo 1 mm = 0,01116 ccm ist), ziehe ich vor, ein kleines Volumen trockener atmosphärischer Luft durch g und B nach Öffnen des Hahnes μ in A eintreten zu lassen, bis das Quecksilberniveau wieder bei dem unteren Nullstrich des Skalenrohres steht. Da das Volumen meiner Pipette mit Skalenrohr genau 100 ccm beträgt, so sind jetzt 100 ccm vollkommen trockener Luft von Atmosphärendruck darin eingeschlossen. Es werden dann ein

paar Sekunden lang γ, ε, α, β geöffnet, damit die Luft in C auch unter Atmosphärendruck kommt. Nachher wird γ, α, ε und μ geschlossen, δ bleibt offen, und die Kohlensäureabsorption wird in zehn Minuten durch Hinüberführen der Luft aus A in C bewerkstelligt. Die Volumenabnahme wird nachher in dem unteren engen Teil des Skalenrohres (wo 1 mm = 0,0199 ccm ist) gemessen. In so kurzer Zeit (die Kohlensäurebestimmung nimmt keine halbe Stunde Zeit in Anspruch) ändert sich die Temperatur der Wassermenge nicht so viel, daß der Mangel an Kompensation sich auf mehr als etwa 0,002 Proz. fühlbar macht. Man tut jedenfalls am besten, bei den große Genauigkeit erfordernden Bestimmungen des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre die Zimmertemperatur einigermaßen konstant zu halten[1]). Bei Analysen der Zimmerluft, wo man die Genauigkeit nicht auf Millionstel erstrecken will, kann man in frisch geheizten Zimmern ganz neben dem Ofen arbeiten, ohne namhafte Fehler zu erhalten, nur muß man dem Einfluß der direkten Strahlung des Feuers oder der Sonne zu entgehen suchen. Für hygienische Untersuchung von Zimmerluft, sowie für hygrometrische Bestimmung der Feuchtigkeit der Atmosphäre, wobei man keine größere Genauigkeit fordert als 0,05 Proz., habe ich einen kleinen Apparat, worin die Pipette A nur 18 ccm faßt und alle übrigen Teile entsprechend klein genommen sind, so daß der Apparat in ein kleines Holzkästchen, 60 cm hoch, eingeschlossen werden kann und tragbar ist. Die Absorption wird hier auch mittels trockenen Natronkalkes, aber die Wasserabsorption in einer Orsatschen, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Röhre ausgeführt. Die Kompensation der Temperaturveränderungen geschieht nach dem in dem folgenden Aufsatz erörterten Prinzip. Das Skalenrohr hat auch in diesem Apparat einen engeren und einen weiteren Teil, aber der weitere Teil steht unten und dient zur Wasserbestimmung, die Kohlensäurebestimmung wird in dem engeren, oberen Teil des Rohres ausgeführt.

Fig. 129.

[1]) Man suche nicht konstante Temperatur im Apparat durch Nachgießen von warmem oder kaltem Wasser zu erzielen! Jeder Zusatz davon ist eine Quelle plötzlicher Temperaturschwankungen, welche sich durch unruhige Bewegungen des Index kund geben. Nur wenn der Apparat sich selbst überlassen bleibt, steht der Index still.

Man findet beim Arbeiten mit dem Apparat, daß der Index nicht sogleich ruhig an seinem Platz bleibt, nachdem man eine Wasser- oder Kohlensäureabsorption ausgeführt und das Quecksilberniveau im Skalenrohr richtig eingestellt hat. Noch fünf bis zehn oder zwölf Minuten bewegt sich der Index langsam in dem Sinn, als ob in der Pipette und dem damit kommunizierenden Absorptionsgefäß (entweder *B* oder *C*) eine Erwärmung der Luft stattfinde. Das ist auch wirklich der Fall.

Bei dem Eintritt in *A* dehnt sich die vorher in *B* oder *C* komprimierte Luft adiabatisch aus und kühlt sich ab. Dieser Wärmeverlust wird erst nach mehreren Minuten von der Wassermasse außerhalb der Pipette ausgeglichen. Man muß deshalb unter Umrühren mit der Ablesung des Volumens warten, bis der Index sich nicht mehr bewegt. Es verzögert dies nicht unbeträchtlich die Ausführung der Luftanalyse, welche sonst wahrscheinlich nicht eine halbe Stunde Zeit in Anspruch nehmen würde. In dem kleineren Apparat, zu hygienischen und hygrometrischen Bestimmungen, lasse ich deshalb die Wasserabsorption in einer an dem Apparat angelöteten Orsatschen Röhre mit konzentrierter Schwefelsäure geschehen, wobei die adiabatische Abkühlung nicht merklich wird.

Eine unerläßliche Bedingung, sobald die Wasserabsorption durch eine feste Substanz ausgeführt wird, ist, daß das Gefäß *B* schon vorher mit derselben Art von trockener Luft gefüllt ist, wie die zu analysierende Luftprobe. Man darf nicht *A* mit atmosphärischer Luft füllen, während *B* trockene Zimmerluft enthält, sonst fällt die Kohlensäurebestimmung aus leicht begreiflichen Gründen falsch aus. Deshalb füllt man vor der Analyse *B* mit Luft von derselben Beschaffenheit wie die, welche später analysiert wird. Man läßt solche Luft durch das Phosphorsäureanhydrid enthaltende Rohr *g* durch den Hahn μ in *B* eintreten, während man bei geschlossenen Hähnen γ, δ, β die mit Quecksilber gefüllte Pipette *A* entleert. Die Luft tritt unten in *B* durch einen kleinen Rohransatz ein, über welchen eine $\cap$-förmige Röhre umgestülpt ist, und ersetzt die aus *A* in *B* übergehende Luft. Natürlich muß man diese Operation mehrmals wiederholen, besonders wenn man Luft von sehr verschiedenem Ursprung nacheinander analysiert.

Über die technische Anfertigung des Apparates ist folgendes mitzuteilen:

Die drei Reservoire A, B, C bilden mit den verbindenden Glasröhren ein einziges System. Ich beziehe sie von der Fabrik des Herrn Franz Müller in Bonn, der dieselben sehr billig in der sorgfältigsten Ausführung liefert[1]). Ich habe es vorgezogen, jedes Stück A, B, C gesondert zu erhalten, und das Einfüllen des Phosphorsäureanhydrids in B, des Natronkalkes in C, sowie die Kalibrierung des Skalenrohres der Pipette A selbst auszuführen, wonach alle drei Reservoire in der richtigen Stellung an einem dünnen Holzbrett mit Bindfaden befestigt wurden. An den beiden Stellen, wo die Zusammenlötung der Verbindungsröhren stattfinden soll, sind große Löcher im Brett ausgeschnitten, so daß die Endstücke der Glasröhren, welche dicht aneinander stoßen müssen, von allen Seiten mit der Flamme erreicht werden können. Nach Vorwärmen mit einer Spirituslampe lötet man, entweder mit der Glasbläserlampe oder einem kleinen Gaslötrohr, leicht und sicher die Röhrenstücke aneinander. Es gelingt ohne weitere Übung leicht, in dieser Weise weit kompliziertere Verbindungen von Glasapparaten in einem einzigen Stück darzustellen. Man könnte aber vielleicht ebensogut fertig gefüllte Reservoire aneinander gelötet oder auch besonders für sich von der Fabrik bestellen. Die gewöhnlichen Geisslerschen Hähne sind in der Regel hinreichend sorgfältig gemacht, um den im Apparat entstehenden Druck auszuhalten[2]). Da der geringste Fehler aber den Apparat vollkommen unbrauchbar macht, hat Herr Müller Hähne von weniger konischer und ziemlich langer Schlifffläche verfertigt, welche ausgezeichnete Dienste leisten. Der Schlauch, welcher den Glashahn λ mit dem beweglichen Quecksilberreservoir verbindet, hat einen bedeutenden inneren Druck auszuhalten. Ich nehme dazu einen gewöhnlichen, nicht zu dünnwandigen Gummischlauch, am besten roten oder schwarzen Gummi, und wickele eine Spirale von biegsamem Kupferdraht darum, wie Fig. 130 zeigt. Solche Schläuche sind äußerst leicht darzustellen und halten wenigstens einige Jahre, auch wenn sie beim Gebrauch

Fig. 130.

[1]) Da ich keine Angabe über den Preis besitze, zu welchem Herr Müller fertig gestellte Apparate von dieser Sorte liefert, kann ich jetzt keine nähere Mitteilung geben.

[2]) NB. wenn sie nicht zu konisch geformt sind.

einen inneren Überdruck von mehr als einer Atmosphäre aushalten müssen. Die gläsernen Verbindungsröhren und Hähne sollten nicht engere Öffnungen als 1 mm im Lichten haben.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft wird bekanntlich meistenteils mit Psychrometern ausgeführt, und das Resultat wird nach den Angaben des trockenen und feuchten Thermometers („der psychrometrischen Differenz") mit Hilfe empirisch aufgestellter Formeln und Tabellen als „Feuchtigkeitsdruck" in Millimetern Quecksilber angegeben. Da Feuchtigkeitsbestimmungen sich mit meinem Apparat leicht und exakt ausführen lassen, habe ich eine Reihe vergleichender Beobachtungen mit Psychrometerthermometern von der meteorologischen Zentralanstalt angestellt. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung gut, sobald die Lufttemperatur nicht zu niedrig ist. In diesem Fall versagt bekanntlich die psychrometrische Methode, weil die Differenzen zu minimal werden oder bisweilen negativ ausfallen. Bei den meisten Überwinterungen wissenschaftlicher Expeditionen in arktischen Gegenden war man daher bisher genötigt, von der Bestimmung der Luftfeuchtigkeit abzustehen. Ich hoffe, daß in solchen Fällen und im allgemeinen bei meteorologischen Bestimmungen der Luftfeuchtigkeit Apparate von der beschriebenen Konstruktion, aber von bedeutend kleineren Dimensionen, gute Dienste leisten werden. Die natürlichste und einfachste Art, die Feuchtigkeit der Luft zu bestimmen, ist wohl: die Volumprozente des gas- und dampfförmigen Wassers darin ohne Korrektion für Druck und Temperatur direkt zu ermitteln. Es sind wahrscheinlich diese Korrektionen, welche von dem Gebrauch der übrigen absorptiometrischen Methoden zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit (Schwackhöfers Apparat u. a.) abschreckten.

Die Kohlensäurebestimmung in der atmosphärischen Luft ist an sich eine so schwierige Aufgabe, daß man darauf gefaßt sein muß, ziemlich große Apparate oder beschwerliche Zurüstungen und Arbeitsmethoden anzuwenden. Anstatt eine Übersicht der vielfältigen Methoden und Vorschläge auf diesem Gebiet zu geben, verweise ich auf die Erfahrungen von Prof. W. Spring bei seiner bekannten vortrefflichen Arbeit über die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft von Lüttich. Prof. Spring hat dabei alle üblichen Methoden sorgfältig geprüft und ist bei der chemischen Bestimmung der Kohlensäure mit Barytwasser als dem einzig

möglichen Ausweg stehen geblieben, da alle volumetrischen Bestimmungsmethoden wegen der Unbrauchbarkeit flüssiger Absorptionsmittel nicht anzuraten sind.

Ich habe deshalb als Absorptionsmittel trockene Phosphorsäure und trockenen Natronkalk angewandt, wovon erstere nur Wasser, letzterer nur Kohlensäure und Wasser absorbiert. Da ich aber darin mit Herrn Spring vollkommen einig bin, daß die chemische (titrimetrische) Methode von allen bisher gebrauchten die zuverlässigste ist, habe ich mich bemüht, eine Serie von Parallelanalysen nach meiner Methode und nach den neuesten Verbesserungen des Pettenkoferschen Verfahrens zu erhalten. Herr C. Sondén, Ingenieur und Chemiker des hygienischen Bureaus zu Stockholm, hat die ausgezeichnete Güte gehabt, einige Tage im November und Dezember 1885 gleichzeitig mit mir Luftanalysen (d. h. Kohlensäurebestimmungen) mit großen Quantitäten (10 Liter) atmosphärischer Luft auszuführen, welche von dem Balkon des Arbeitszimmers der Hochschule geschöpft wurde, welche ziemlich zentral in Stockholm gelegen ist.

Gleichzeitig wurden psychrometrische Bestimmungen der Luftfeuchtigkeit mit Instrumenten der meteorologischen Zentralanstalt ausgeführt.

Datum			Wasserbestimmungen	Kohlensäurebestimmungen		
Monat	Tag	Zeit	Psychrometer	Petterssons Methoden		Pettenkofers Methode (Sondén)
			Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
November	1.	XI^h 22′	—	0,968	0,059	—
„	8.	X 5	0,86	0,801	0,055	0,052
„	15.	II 25	0,41	0,461	0,039	—
„	22.	X 55	—	—	0,043	—
„	27.	XI 44	0,46	0,479	0,044	—
Dezember	5.	X 17	0,67	0,718	0,041	0,044
„	6.	X 16	0,24	0,219	0,046	0,043
„	8.	IX 16	0,22	0,213	0,051	0,056
„	8.	IX 16	—	—	—	0,059
„	8.	IX 16	—	—	—	0,066
„	9.	IX 9	0,25	0,150	—	—

Die Angaben des Psychrometers stimmen im allgemeinen, wie gesagt, ziemlich mit den analytischen Resultaten überein, nur am 9. Dezember, wo die Lufttemperatur ziemlich niedrig (unter — 8° C) war, zeigt sich eine beträchtliche Differenz. Zwischen Kohlensäurebestimmungen nach so verschiedenen Methoden dürfte man schwerlich größere Übereinstimmung erwarten können.

Aus den zahlreichen Analysen der Zimmerluft des Arbeitslokales, welche an sich wohl wenig Interesse haben, teile ich einige Resultate von den Tagen der letzten Woche mit:

6. Mai	Wassergehalt . .	0,640 Proz.	Kohlensäuregehalt . .	—	Proz.
7. „	„ . .	0,687 „	„ . .	0,134	„
8. „	„ . .	0,877 „	„ . .	0,113	„
9. „	„ . .	0,815 „	„ . .	0,109	„
10. „	„ . .	0,754 „	„ . .	—	„

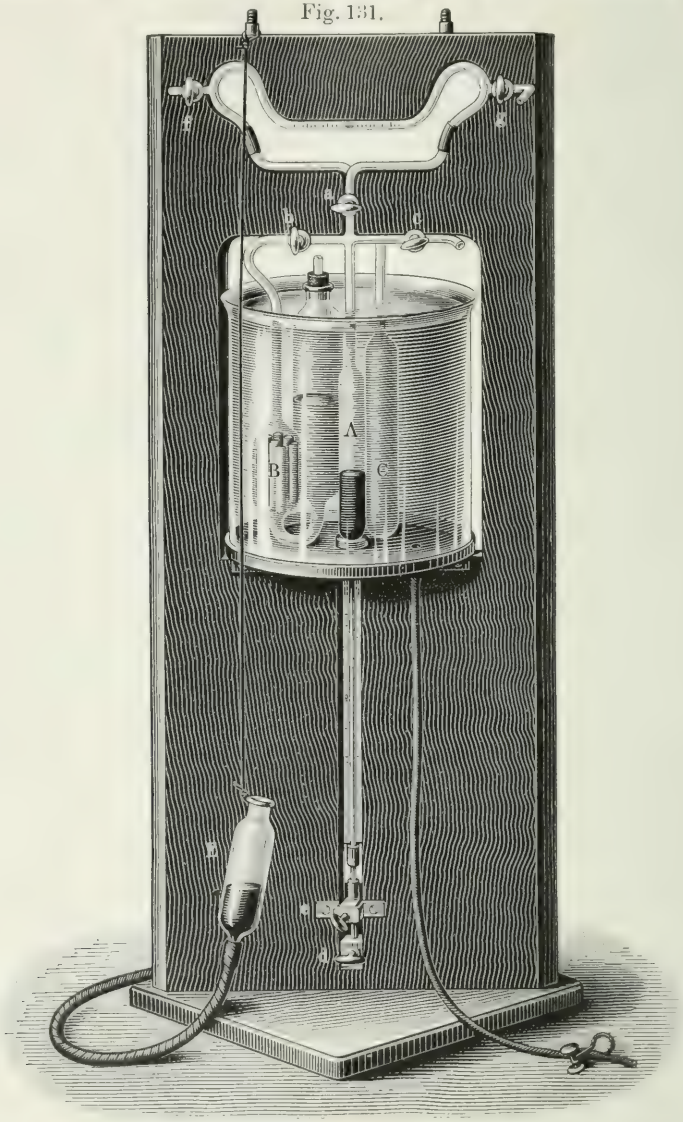
Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, dasselbe analytische Prinzip auf die Sauerstoffbestimmung in der atmosphärischen Luft anzuwenden und hoffe später darüber berichten zu können.“

Otto Pettersson und A. Palmqvist haben den vorstehend beschriebenen Apparat für die Kohlensäurebestimmung sehr wesentlich vereinfacht und wie nachfolgt beschrieben:

„In einem Aufsatz »Luftanalyse nach einem neuen Prinzip«, publiziert in der Zeitschr. f. analyt. Chem. **25** [4], 467—478, hat der eine von uns einen Apparat beschrieben, wodurch man den Wasser- und Kohlensäuregehalt der Luft volumetrisch ohne Korrektionen für Temperatur- und Druckveränderungen direkt bestimmt. Da wir wünschten, dieses Prinzip für hygienische Kohlensäurebestimmungen zu verwerten, welche jetzt fast ausschließlich nach der exakten, aber ziemlich umständlichen und zeitraubenden Methode von Pettenkofer ausgeführt werden, bemühten wir uns im Verein mit Herrn C. Sondén, dem von Pettersson beschriebenen Apparat eine einfachere und handlichere Gestalt zu geben und, wenn möglich, die Dauer jeder Bestimmung von einer halben Stunde oder mehr auf wenige Minuten zu beschränken. Wir gelangten zu diesem Ziel, indem wir die Luftproben in mit Feuchtigkeit gesättigtem, statt in absolut trockenem Zustand analysierten. Das vollständige Austrocknen der Luft läßt sich nur mittels Phosphorsäureanhydrid ausführen und erfordert einige Zeit. Bei Anwendung trockener Absorptionsmittel muß die Absorption unter beträchtlich gesteigertem Druck vor sich gehen,

ein Umstand, welcher an die Anfertigung des Apparates (die Konstruktion der Glashähne, die Einfüllung der absorbierenden Sub-

Fig. 131.



stanzen usw.) große Forderungen stellt. Bei Anwendung von feuchter Luft verzichteten wir zwar auf die direkte Bestimmung

des Wassergehaltes, erreichten aber den Vorteil einer direkten Kohlensäurebestimmung durch flüssige Absorptionsmittel, welche im Verlauf von ein paar Minuten sich vollzieht, ohne die Röhrenleitungen einer nennenswerten Drucksteigerung auszusetzen.

Fig. 131 zeigt das Aussehen des von uns benutzten Apparates, welcher sich leicht transportieren läßt. Über das Holzgestell wird dann ein parallelepipedischer Kasten von Holz gestülpt (in der Figur nicht abgebildet), woran ein Bügel von Metall festgeschraubt wird. Ist der Apparat an Ort und Stelle gebracht, so wird das Glasgefäß mit Wasser gefüllt, Luft wird von außen durch das Rohr *c* eingenommen und die Kohlensäure darin durch einfache Handgriffe, welche nur einige Minuten in Anspruch nehmen, mit einer Genauigkeit von etwa 0,01 Proz. bestimmt. Die Dimensionen sind in unserem Apparat so klein wie möglich genommen. So enthält z. B. die Meßpipette *A*, worin die zu analysierende Luftprobe eingenommen wird, nur etwa 18 ccm. Mit größeren Luftmengen wäre es leicht, eine größere Genauigkeit zu erreichen.

In *A* und dem mit *A* verbundenen graduierten Skalenrohr wird die Luftprobe vor und nach der Kohlensäureabsorption (welche in dem Orsatschen Kalirohr *B* ausgeführt wird) gemessen. Durch Heben oder Senken des Quecksilbergefäßes *E*, welches mittels eines mit Kupferdraht umwickelten Gummischlauches mit dem unteren Teil des graduierten Skalenrohres von *A* verbunden ist, kann die Meßpipette nach Belieben mit Quecksilber oder Luft gefüllt oder entleert werden. Man sorgt dafür, daß ein Wassertropfen immer an der Oberfläche des Quecksilbers haften bleibt, die darüber stehende Luft ist dann mit Feuchtigkeit gesättigt. Bei den Volumenablesungen wird der Quecksilbermeniskus jedesmal so eingestellt, daß der Druck in *A* genau gleich wird dem Luftdruck im Kompensationsgefäß *A*.

Ein Differentialmanometer, welches einen Tropfen gefärbter Flüssigkeit (Petroleum, worin Azobenzol gelöst ist) enthält und durch kapillare Glasröhren einerseits mit *A*, andererseits mit *C* kommuniziert, dient als Indikator bei dieser Operation. Man stellt einfach durch Bewegung des Reservoirs *E* und schließlich (nach Schließen des Hahnes *d*) mit Hilfe der Schraube *e* das Quecksilberniveau in *A* so ein, daß der absperrende Flüssigkeitstropfen im Manometer auf den Nullpunkt zurückkommt. Es ist

einleuchtend, daß man dadurch stets imstande ist, die Luft in A auf denselben Druck, der im Kompensator C herrscht, zurückzuführen. Da die Luft im Kompensator sowie auch in der Meßpipette von Anfang des Experimentes an von der äußeren Luft abgeschlossen ist (durch Schließen der Hähne f, g und c), sind etwaige Schwankungen in dem äußeren Luftdruck ohne Einfluß, ebenso wie Temperaturveränderungen, welche sich dadurch eliminieren, daß sie im gleichen Sinn und in demselben Grad auf die Spannung der Luft in A und C einwirken, sofern die Wassermenge im äußeren Gefäß, welche die Hauptteile des Apparates umgibt, gehörig umgerührt wird. Deshalb braucht Temperatur und Barometerstand nicht einmal beobachtet zu werden, die an der Skala abgelesene Volumenveränderung gibt direkt den Kohlensäuregehalt in Hundertsteln von Volumprozenten an.

Da die Luft vor der Absorption mit Feuchtigkeit gesättigt wird, sieht man indessen ein, daß — streng genommen — eine kleine Korrektion anzubringen wäre, um die für feuchte Luft gefundenen Resultate auf den wirklichen Zustand der Luft zu beziehen. Diese übrigens leicht anzubringende Korrektion hat jedoch ihrer Kleinheit wegen keine Bedeutung. Ein Beispiel soll dies näher erläutern. Nehmen wir an, daß die Temperatur $+23^{\circ}$ C sei und daß die Luft so trocken ist, daß sie nur 0,66 Proz. Wasserdampf bei 760 mm Barometerstand enthält. Setzen wir weiter voraus, daß die Luft bei der Analyse (d. h. mit Feuchtigkeit gesättigt) einen Kohlensäuregehalt von 0,04 Proz. gegeben hat. Der tatsächliche Kohlensäuregehalt ergibt sich aus der Gleichung:

$$x : (100 - 0{,}66) = 0{,}04 : 100$$
$$x = 0{,}039736.$$

Der Analysenwert ist daher um 0,000264 zu hoch.

Bei jedem Versuch sind drei Operationen auszuführen.

1. Luft wird von außen geschöpft und gemessen, indem das Quecksilberniveau im Skalenrohr auf den Nullstrich eingestellt wird. Der obere engere Teil der Skala, wo jeder Strich $^1/_{10000}$ des Volumens der Meßpipette angibt, wird bei Analysen von atmosphärischer oder gewöhnlicher Zimmerluft benutzt, wo der Kohlensäuregehalt nicht mehr als höchstens 0,4 Proz. beträgt. Bei Analysen von sehr verunreinigter Luft bedient man sich des unteren Teiles des Skalenrohres, wo jedes Teilstück $^1/_{1000}$ des

ganzen Volumens angibt. Bei der Volumenbestimmung müssen die Hähne *f*, *g*, *b*, *c*, *d* geschlossen sein.

2. Die Hähne *d* und *b* werden geöffnet, *a* wird geschlossen und die Luft von *A* in *B* übergeführt. Nach ein oder zwei Minuten ist die Kohlensäure absorbiert und die Luft kann nach *A* zurückgeführt werden; *b* wird geschlossen und *a* geöffnet.

3. Das Quecksilberniveau in *A* wird so eingestellt, daß der Index seine normale Lage im Manometer wieder einnimmt. Die Volumenverminderung wird an der Skala abgelesen.

Folgende Tabelle enthält einige vergleichende Bestimmungen, welche gleichzeitig mit denselben Luftproben angestellt wurden: 1. mit dem oben beschriebenen Apparat, 2. mit einem größeren von Sondén nach demselben Prinzip konstruierten, und 3. nach Pettenkofers Methode. Es verdient bemerkt zu werden, daß die Luft bei solchen vergleichenden Analysen, wenn sie wirklich auf 0,01 Proz. genaue Resultate ergeben sollen, nicht ohne weiteres aus dem Zimmer geschöpft werden darf, weil die Zimmerluft nicht immer homogen genug ist. Die Luftproben müssen aus in besonderen Reservoiren abgesperrten Luftmengen genommen werden.

Versuchsserien		Kohlensäure-bestimmung mit dem tragbaren Apparat Proz.	Kohlensäure-bestimmung mit Sondéns Apparat Proz.	Kohlensäure-bestimmung nach Pettenkofer Proz.
I.	a)	0,03	0,041	—
	b)	0,03	0,038	—
II.	a)	0,46	0,463	—
	b)	0,45	—	—
III.	a)	0,195	0,211	0,22
	b)	0,205	0,206	0,21
	c)	0,21	0,210	—
IV.	a)	0,23	0,227	0,23
	b)	0,225	0,223	0,23
	c)	0,22	—	—
V.	a)	0,08	0,077	0,10
	b)	0,07	—	0,09
VI.	a)	0,17	0,170	—

Verunreinigungen im Meßrohr sind leicht zu beseitigen. Man spült die Meßpipette mit Wasser aus, welches durch *c* eingenommen und entfernt wird.

Beiläufig bemerken wir, daß man die Ausführung der Pettenkoferschen Methode höchst wesentlich verkürzen kann durch den folgenden Kunstgriff. Man verschließt die Flasche, worin Luft mit Barytwasser geschüttelt wurde, nicht mit einer Kappe, sondern mit einem gut passenden durchbohrten Gummipfropfen, durch welchen ein Glasrohr mit zwei oder drei an verschiedenen Stellen lose eingesetzten Stopfen von reiner Baumwolle bis auf den Boden der Flasche hineinragt.

Nach dem Schütteln kann man durch dieses Rohr, welches man mit dem Ansatzrohr einer modernen Bürette verbindet, die überschüssige Barytlösung in die Bürette aufsaugen und danach sogleich titrieren. Die Barytlösung passiert vielleicht noch trübe durch den ersten Baumwollenstopfen, wird aber von dem zweiten und dritten filtriert und kommt vollkommen geklärt in die Bürette.

Schweflige Säure läßt sich in derselben Weise titrimetrisch bestimmen."

3. Kohlenoxyd.

Wegen der großen Giftigkeit des Kohlenoxydgases ist es von Wichtigkeit, bei hygienischen Luftuntersuchungen die Gegenwart oder Abwesenheit von Kohlenoxydgas zu konstatieren. Man bedient sich dafür am zweckmäßigsten der Blutprobe, wie S. 192 ausführlich beschrieben.

4. Sauerstoff.

Wegen der großen Bedeutung, welche der Sauerstoffgehalt der Luft für alle lebenden Geschöpfe hat, ist derselbe sehr oft Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Von den vielen Methoden, die zu diesem Zweck angewendet worden sind, seien im nachfolgenden zwei beschrieben, von denen die eine in ihrem Grundprinzip von v. Jolly erdacht und von Kreusler zu einem sehr hohen Grad von Genauigkeit durchgearbeitet, die andere vom Verfasser bei einer gemeinsam mit Kreusler und Morley 1886 bis 1887 durchgeführten Luftuntersuchung benutzt worden ist. Bei dieser Untersuchung wurde der Sauerstoff von Kreusler durch Verbrennen mit glühendem Kupfer, von Morley

durch Verbrennen mit Wasserstoff und vom Verfasser durch Absorption mit pyrogallussaurem Kali bestimmt. Unter ganz genauer Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln geben alle drei Methoden sehr nahe miteinander übereinstimmende Werte.

Die Anwendung des glühenden metallischen Kupfers zur Absorption schließt von Haus aus alle Fehler, welche durch wässerige Flüssigkeiten bedingt werden können, völlig aus, braucht aber viel Zeit zur Ausführung. Die vom Verfasser ausgearbeitete Methode hat dagegen den Vorzug, eine sehr schnelle Ausführbarkeit zu erlauben und gestattet ebenfalls, höchste Genauigkeit zu erreichen, wenn man sich nur genau an die Versuchsbedingungen hält.

a) Sauerstoffbestimmung mit dem Apparate von Kreusler (Kupfereudiometer).

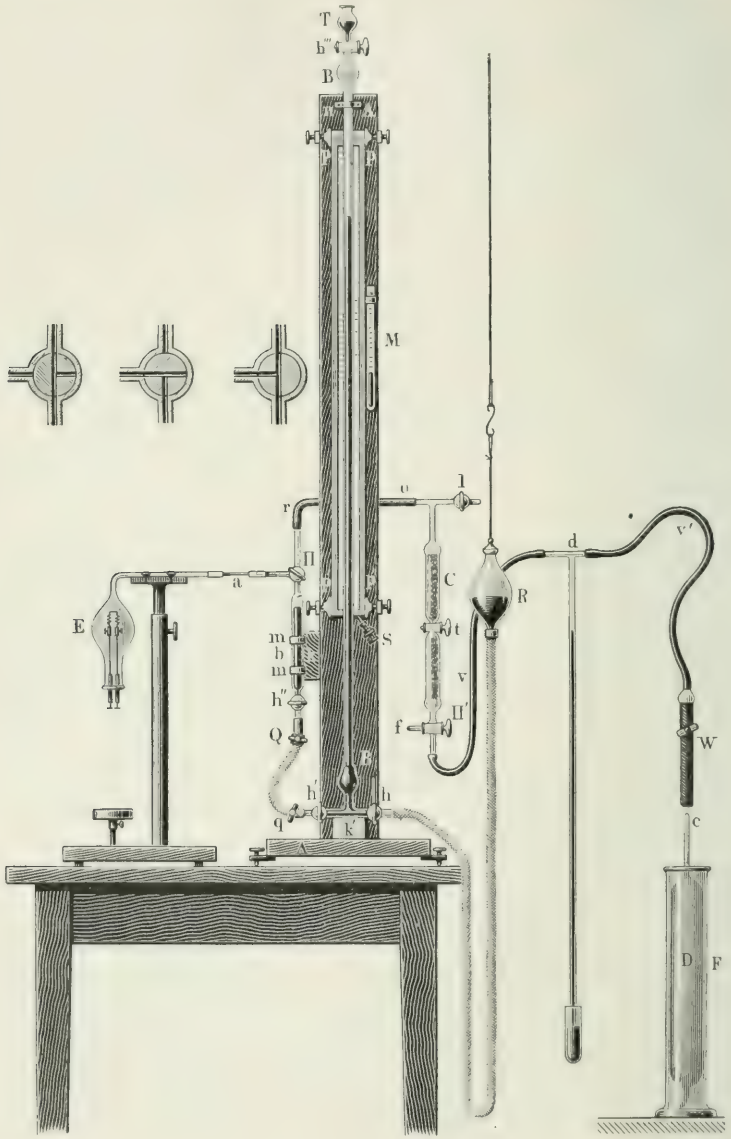
U. Kreusler[1]) beschreibt den von ihm angewandten Apparat, welcher aus der Fig. 132 ersichtlich ist, folgendermaßen:

„Ein solides, mit Stellschrauben versehenes Holzstativ AA dient als Träger des Barometers. Dieses besteht aus dem längeren Schenkelrohr BB und dem kürzeren gleich weiten b. Beide sind unterwärts durch einen starken, mit Leinwand überzogenen Kautschukschlauch verbunden. Ein ähnlicher, längerer Schlauch setzt das Barometerrohr mit dem verstellbaren Quecksilberreservoir R in Verbindung. Die einfach gebohrten Glashähne h, h', h'' gestatten, diese Kommunikation nach Bedarf zu öffnen oder zu schließen; ein vierter, besonders sorgfältig eingeschliffener und eingefetteter Hahn h''' befindet sich am obersten Ende, zwischen einer kugelförmigen Erweiterung des Rohres BB und dem Trichterchen T. An dem kapillaren Fortsatz von b befindet sich ein Dreiweghahn H, welcher gestattet, den Schenkel b durch die Rohrleitung ro und den Hahn l entweder mit der äußeren Luft (bzw. der Luftpumpe), oder mit dem Eudiometergefäß E, oder endlich nach beiden Richtungen hin in Verbindung zu setzen. (Die Nebenfiguren, S. 310, werden die bezüglichen Stellungen deutlicher erkennen lassen.) Die beiden Schenkel des Barometers sind an dem Stativ unverrückbar befestigt; b durch Vermittelung des

[1]) Landwirtschaftliche Jahrbücher 1885, S. 333; Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. (N. F.) 6, 537.

Holzklötzchens *k* und der festgeschraubten Metallbänder *mm*; *BB* stützt sich mit seinem unteren Querstück auf ein Klötzchen *k'* und wird hier, wie zu oberst bei *n*, ebenfalls durch Messing-

Fig. 132.



klammern fixiert; derart übrigens, daß zwischen dem Rohr und der Latte A des Stativs noch ein angemessener Spielraum verbleibt. Letzterer ist nötig, um der auf einen dünnen, in Messingrahmen gefaßten Spiegelglasstreifen geätzten Millimeterskala Aufnahme und, behufs genauer Justierung, eine gewisse Beweglichkeit zu gestatten. In letzterer Absicht läuft die Messingfassung der Skala mit sanfter Reibung zwischen den Führungsstücken pp, $p'p'$, welche ihrerseits durch die zugehörigen Schraubenpaare mehr oder minder nach rechts oder links sich verschieben lassen. Unterwärts ruht der Rahmen des Maßstabes auf der abgerundeten Spitze einer mit doppelter Führung und Gegenmutter versehenen Stellschraube S, mittels deren man es in der Hand hat, die Skala in der Längrichtung des Barometerrohres etwas zu verschieben. Diese Anordnung erleichtert sehr eine genaue Lotrechtstellung der Skala und bewährt sich auch für den Fall, daß das Holzstativ sich verziehen oder die lange Röhre nicht völlig gerade sein sollte; namentlich aber gewährt sie den Vorteil, daß man die Justierung des Nullpunktes ebensowohl kontrollieren als jederzeit leicht verbessern kann.

Die im oberen Teil des Schenkels b eingeschmolzene Glasspitze dient, wie zur Abgrenzung der zu untersuchenden Luft, so gleichzeitig auch als Ausgangspunkt der Barometereinteilung. Der Nullpunkt der Millimeterskala soll also mit jener Spitze in gleicher Horizontalen liegen. Um sich des zu vergewissern, öffnet man die Hähne h', h'' und h''' und sorgt bei geeigneter Stellung des Dreiweghahnes H, daß auch der kurze Schenkel vorläufig mit der äußeren Luft kommuniziert. Man füllt nun, indem man das Quecksilbergefäß R mittels seiner über Rollen laufenden Schnur auf passende Höhe hebt, unter vorsichtigem Öffnen des langhebeligen Hahnes h beide kommunizierende Schenkel langsam mit Quecksilber, den Zufluß rechtzeitig sperrend, solange noch die Quecksilberkuppe in b die Jollysche Spitze nicht völlig erreicht hat. Die letzte Einstellung erfolgt nämlich viel bequemer und sicherer mit Hilfe zweier Bunsenscher Schraubenquetschhähne Q und q, von denen der eine behufs ausgiebigerer Wirkung plattenförmig verbreitert ist. Ist auf diese Weise der Spitzenkontakt hergestellt, so schließt man (um jede etwaige Erschütterung des Verbindungsschlauches unschädlich zu machen) den Glashahn h' und konstatiert, ob auch die Quecksilberkuppe in B

mit dem Nullpunkt der dahinter befindlichen Skala zusammenfällt. Anderenfalls dreht man die Schraube S so lange, bis dieses erreicht ist und fixiert ihre Stellung durch Anziehen der Gegenmutter.

Nachdem solchergestalt die Richtigkeit des Nullpunktes endgültig gesichert, schreitet man zur luftfreien Füllung des Barometers. Auskochen usw. ist hier natürlich nicht tunlich; übrigens bei einem Torricellischen Vakuum von etwa 60 bis 70 ccm auch ganz unnötig, vorausgesetzt, daß alle Teile des Apparates sehr gut gereinigt und trocken waren. Behufs völligen Austrocknens stecke ich auf das Quecksilbergefäß R des noch leeren Apparates ein Chlorcalciumrohr, sperre h' und sauge nach Öffnung von h und h''' bei T längere Zeit Luft ab[1]). Sodann wird, dicht unter dem Quecksilbergefäß R, der Schlauch durch eine Schraubenklemme verschlossen und mit Hilfe der bei T wirkenden Quecksilberluftpumpe das Röhrensystem möglichst luftleer gemacht. Sobald dieses erreicht, öffnet man allmählich den Quetschhahn des inzwischen mit wohlgetrocknetem Quecksilber gefüllten Behälters R und bewirkt so die luftblasenfreie Füllung des Schlauches und des Rohres B. In dem Moment, da (bei nötigenfalls zu hebendem Reservoir) das Quecksilber in den Trichter T eintritt, wird der Glashahn h''' geschlossen. Sobald man auch h jetzt verschließt, dagegen h' und h'' öffnet, tritt ein Teil des Quecksilbers, in BB das Torricellische Vakuum erzeugend, nach b über, und der Apparat funktioniert, sofern b durch H mit der Luft in Verbindung steht, wie ein gewöhnliches Heberbarometer. Eine Drehung des Hahnes H verwandelt das Instrument alsbald in ein gleich empfindliches und von äußeren Druckschwankungen vollkommen unabhängiges Werkzeug zum Messen des in dem Eudiometergefäß E herrschenden Druckes. Um eine Ablesung zu bewerkstelligen, hat man, bei geschlossenem Hahn h' und offenem Hahn h, das Gefäß R so lange zu senken, bis das Quecksilber in BB sicher etwas tiefer steht, als dem zu erwartenden Druck entsprechen würde. Jetzt wird h geschlossen, und durch behutsames Öffnen von h' und h'' überzeugt man sich, ob der obigen Bedingung Genüge geschah, d. h. das Quecksilber keine Tendenz hat, die Jollysche Spitze zu überschreiten. (Sollte letzteres der Fall sein,

[1]) In entsprechender Weise wird auch das Schenkelrohr b ausgetrocknet.

so wäre natürlich die Säule im langen Schenkel noch um ein Entsprechendes zu verkürzen.) Falls alles in Ordnung, bringt man das Gefäß *R* wieder auf mittlere Höhe, läßt durch vorübergehendes Öffnen von *h* das Quecksilber bis nahe zur Glasspitze steigen und bewirkt die subtilere Einstellung in bereits angegebener Weise mit Hilfe der eine Mikrometerschraube ersetzenden Quetschhähne *Q* und *q*[1]).

Die Ablesung an der Jollyschen Spiegelglasskala erfolgt bei einiger Übung ausnehmend sicher und scharf, und zwar nach meiner Erfahrung am besten bei künstlicher Beleuchtung. Ich benutze hierfür eine mit Pergamentpapier bezogene Laterne, welche so aufgestellt wird, daß das Licht stets unter dem günstigsten Winkel und in der zur scharfen Begrenzung der Kuppe günstigsten Höhe einfällt. Ein Ablesefernrohr einfachster Art ermöglicht alsdann, an der in Halbmillimeter geteilten Skala die Zehntel mit großer Leichtigkeit und bei einiger Übung auch noch bis 0,05 mm mit Sicherheit abzuschätzen. Jeder Fehler durch Parallaxe ist namentlich leicht zu vermeiden, wenn die Teilstriche lang genug ausgezogen sind, um über der reellen und der zurückgespiegelten Kuppe gleichzeitig sichtbar zu werden.

Das übrige Arrangement der Ausführung einer Luftanalyse ist hiernach nicht schwer zu verstehen. Das zwischen *o* und *l* abgezweigte, durch ein passendes (hier nicht mitgezeichnetes) Stativ gehaltene Rohr *C* ist bestimmt, die einzuführende Luft von Kohlensäure und Wasserdampf zu befreien und zu dem Ende im unteren Teil mit porösem Ätzbaryt, im oberen mit Schwefelsäure durchtränktem Bimsstein gefüllt. Der Zwischenhahn *t* verfolgt außer anderem den Zweck, ein vorzeitiges Wässerigwerden der Schwefelsäure auf Kosten des (nur bei einem gewissen mittleren Wassergehalt Kohlensäure energisch absorbierenden) Baryumhydrats verhüten zu können. *H'* ist ein doppelt gebohrter Glashahn, dessen aus der Figur ersichtliche Stellung das Trockenrohr

[1]) Nach erfolgtem Gebrauch empfiehlt es sich, das Quecksilber in *b* wieder auf einen tieferen Stand zurückzuführen, einmal, damit nicht bei zufälligem Nachlassen des Druckes das Quecksilber die Kapillare erreiche, dann aber auch behufs vollkommener Reinerhaltung der eigentlichen Beobachtungszone des Glases. — Nach den bisherigen Erfahrungen konserviert sich das Vakuum eines in angegebener Weise sorgsam gefüllten und mit dem bekannten Luftblasenfangtrichter ausgestatteten Instrumentes nicht schlechter als bei jedem guten gewöhnlichen Barometer.

lediglich mit der nachfolgenden Rohrleitung kommunizieren läßt, wogegen die Querstellung vermöge des hohlen Fortsatzes *f* Kommunikation (nach Belieben nach der einen oder der anderen Seite) mit der äußeren Atmosphäre bedeutet. Die biegsame Röhrenverbindung *vv'w* dient der Luftzuleitung aus dem Probebehälter, ein bei *d* eingeschaltetes Barometerrohr als Kontrolle für die Geschwindigkeit der Luftzufuhr, sowie vorher für den richtigen Verlauf des Evakuierens.

Fig. 133.

Alle Teile sind tunlichst aus Glas hergestellt und durch Glasschliffe miteinander verbunden; wo indes Biegsamkeit unerläßlich, tritt Metall an die Stelle des Glases und Verkittung durch Siegelwachs an Stelle der Schliffstücke. Die notwendig sehr eng zu wählende Verbindung mit dem Eudiometergefäß *E* besteht aus einem feinen Kapillarrohr von Stahl (*a*), dessen Enden in enge Glasschliffstücke sorgfältig eingekittet sind. Die Verbindungsstücke *ro*, *v* und *v'* bestehen aus engem Bleirohr, und der einzige Teil, wo Kautschuk nicht wohl zu umgehen war[1]), bleibt sonach das kurze und dickwandige Verbindungsstück *W* für den Anschluß des Probebehälters.

Zum Auffangen längere Zeit aufzubewahrender Proben wähle ich anstatt der Jollyschen Hahnflaschen Einschmelzröhren der in Fig. 133 abgebildeten Form. Von den nicht zu wandschwachen Fortsätzen des Glaskörpers *D* wird *d* durch Ausziehen zu einer schiefen Spitze verschlossen, das andere Rohr wird an zwei Stellen *b* und *c* nur so weit verengt, daß das später hier auszuführende Abschmelzen leichter vonstatten geht. Nachdem man die Mündung *a* mit der Quecksilberluftpumpe verbunden und das Evakuieren genügend weit fortgesetzt hat, wird zunächst bei *b* das Vakuum bis zu gelegentlicher Entnahme der Luftprobe gesichert. Letztere geschieht.

[1]) Wie ich mich durch vielfache Versuche überzeugte, stände auch einer ausgedehnteren Verwendung enger und dickwandiger (insbesondere paraffinierter) Kautschukröhren insoweit nichts im Wege, als sie, wenn sorgfältig verschnürt und verkittet, für die Dauer des Evakuierens usw. ausreichend dicht halten. Nur die Notwendigkeit öfterer Revision und gelegentlicher Erneuerung ließ mich sie später verwerfen und durch die noch haltbareren metallenen Röhren ersetzen.

indem man einfach die Spitze bei *b* abbricht und nach Anlegung eines provisorischen Wachs- oder Kautschukverschlusses nunmehr auch die Verengung *c* mittels des Lötrohres abschmilzt.

Behufs Einführung der Luft in das Eudiometer wird die Spitze *d* durch Aufstoßen gegen den Boden eines hohen, Quecksilber enthaltenden Zylinders *F* (Fig. 132) abgebrochen und der Glaskörper *D* durch eine am Rande des äußeren Gefäßes angebrachte Klemmvorrichtung niedergehalten. Man schiebt nun den Kautschukschlauch *W* über die zuvor mit einem Feilstrich versehene Glasspitze *c*, verschnürt gut mit Draht und verkittet die Dichtungsstelle. Der Rohrausgang bei *l* wird mit der Quecksilberpumpe verbunden und sämtlichen Hähnen — ausgenommen *h''* — diejenige Stellung gegeben, welche freie Kommunikation aller Teile untereinander bedeutet. Man evakuiert so in einer Operation das gesamte Apparatensystem: einerseits die Absorptionsröhre *C* usw. bis unmittelbar an den Probebehälter, andererseits das Manometerrohr *b* zugleich mit dem Eudiometergefäß *E*, welches letztere selbstverständlich durch Einführung der Kupferspirale usw. schon vorher gebrauchsfertig gemacht worden war.

Sobald der gewünschte Grad von Luftleere erreicht ist, wird der nach der Luftpumpe führende Hahn *l* ohne Verzug geschlossen, eine Klemme bei *W* zugedreht und die Spitze *c* innerhalb des umgebenden Kautschukrohres abgebrochen. Indem man nunmehr die Klemme vorsichtig lüftet und in *F* stets rechtzeitig Quecksilber nachfüllt, treibt man die zu untersuchende Luft langsam durch die Absorptionsröhre *C* in das Eudiometer, wobei das Fallen des Quecksilbers in dem Barometerrohr *d* über die Geschwindigkeit des Operierens, gleichwie über den in dem Apparat herrschenden Druck den nötigen Anhalt gewährt. Mit beendeter Füllung gibt man dem Hahn *H* alsbald diejenige Stellung (Fig. 132), welche unter Absperrung alles übrigen nur noch Kommunikation zwischen Eudiometer und Manometer verstattet.

Übrigens wird, genau wie bei v. Jolly beschrieben, *E* mittels Eis abgekühlt und, sobald keine Kontraktion des Gases mehr zu bemerken, die richtige Einstellung der Quecksilberkuppe, sowie die Ablesung in der vorhin erörterten Weise bewerkstelligt. Nach erfolgter Glühoperation (bezüglich deren Ausführung ich zunächst ebenfalls auf v. Jolly verweise) und abermaliger Eiskühlung darf man, bevor behufs Wiederherstellung des Spitzenkontaktes die

Kommunikation beider Barometerschenkel bewirkt wird, selbstverständlich nicht unterlassen, die Druckhöhe des Quecksilbers in B mit Hilfe des verstellbaren Reservoirs R um etwa $^1/_5$ des Anfangsbetrages zu vermindern. Der Quotient beider Ablesungen gibt das Stickstoffverhältnis (und damit den Sauerstoff) unmittelbar in Prozenten. Eine Reduktion rücksichtlich der Temperatur erscheint nur geboten, wenn diese während der Dauer des Versuches sich merklich verändert hatte. Wenn man in ungeheiztem Raum arbeitet und zwischen dem Eudiometergefäß und dem Barometer einen Schirm aufstellt, so betragen die Schwankungen meist nur Bruchteile eines Grades, und die entsprechende Korrektion für die Länge der Quecksilbersäule übersteigt selten 0,1 mm. Zur Beobachtung der Temperatur dient ein Thermometer M, welches in eine weitere Glasröhre vom Kaliber des Barometers eingeschlossen und dessen Gefäß mit Quecksilber umgeben ist. Ein Thermometer mit freiliegendem Gefäß würde in seinen Angaben der wirklichen Temperatur des Barometers begreiflich zu sehr vorauseilen.

Meine ersten, mit dem Münchener Originalapparat in vorschriftsmäßiger Weise angestellten Versuche verliefen nicht sehr befriedigend. Gleichwohl muß ich es mit Rücksicht auf die zu ziehenden Gesamtfolgerungen für angemessen halten, auch augenscheinliche Mißerfolge nicht zu unterdrücken, vielmehr die Zahlen selbst reden zu lassen[1]).

Kontrollversuche.

Luftproben vom 8. Januar 1883, mittags 12 Uhr.

Versuch Nr. 2:
Probe aus Hahnflasche . . . . . = 20,458 Proz. Sauerstoff

Versuch Nr. 3:
Probe aus Einschmelzzylinder . . . . . = 20,740 „ „

Die erhebliche Differenz bzw. das auffallend niedere Ergebnis von Nr. 2 läßt sich hinterher dadurch erklären, daß bei diesem

[1]) Versuch Nr. 1 verunglückte durch vorzeitiges Abschmelzen des Kupferdrahtes, dessen Durchmesser, v. Jollys Vorschrift gemäß, nur 0,5 mm betrug. Die Anwendung einer Dynamomaschine setzte mich in den Stand, hinfort erheblich längere und stärkere Kupferspiralen, sowie dieselben für je zwei bis drei Analysen zu benutzen, was, da jetzt der Apparat nicht jedesmal geöffnet zu werden braucht, einer ansehnlichen Zeitersparnis gleichkommt.

Versuch der schädliche Raum über dem Quecksilber des Manometers nicht gebührend berücksichtigt worden war. Wie v. Jolly es hiermit gehalten hat, wird aus seiner Abhandlung nicht völlig ersichtlich. Bleibt, wie es zuerst geschah, die Kommunikation zwischen Eudiometergefäß und Manometer während der Glühoperation freigegeben, so entzieht sich nicht nur die im Kapillarrohr und oberen Teil des Manometers von Anfang an befindliche, sondern zugleich ein erheblicher Teil der Luft des Eudiometers infolge ihrer Expansion einstweilen der absorbierenden Wirkung des Kupfers, und wenn sich auch diese Luft während der intermittierenden Abkühlung jedesmal in das Eudiometer zurückzieht, so kann doch nicht ausbleiben, daß unter den angegebenen Bedingungen der Verlauf unnötig gehemmt wird. Eben dieser Punkt scheint es zu sein, der auch bei F. Fischer Bedenken erweckt und ihn zu der früher erwähnten Abänderung des Apparates veranlaßt hat. — Ich half mir von nun an dadurch, daß ich den die Manometerteile verbindenden Schlauch während des Glühens selbst durch eine Schraubenklemme verschlossen hielt (bei dem später benutzten Apparat, Fig. 132, dient hierfür noch besser der Glashahn h''), im Moment der Stromunterbrechung dagegen absichtlich tunlichst viel Luft sich in das Eudiometer verbreiten ließ, um dieselbe beim Erkalten dann möglichst vollständig wieder zurücktreten zu lassen. Man erreicht auf diese Weise die jedesmalige Ausspülung des schädlichen Raumes durch Luft von der Beschaffenheit der näheren Umgebung des Kupfers und beschleunigt dadurch nicht unwesentlich das Ende der Operation.

Als Kriterium hierfür gibt v. Jolly an[1]), daß die Oberfläche des anfänglich sich stets neu oxydierenden Drahtes zuletzt ins Schmelzen gerate. Es ist nicht deutlich ersichtlich, ob damit ein Schmelzen des Metalles oder der Oxydschicht gemeint sei. Ersteres würde natürlich die Einhaltung einer Temperatur voraussetzen, die bei der geringsten Steigerung ein Zerreißen der Spirale zur Folge hätte, und ließe sich überdies nur beobachten, sofern die Oxydschicht während des Erkaltens sich prompt genug ablöst. Bei meinen Drahtsorten war dies nur ungenügend der Fall; dagegen machte ich die Erfahrung, daß das anfangs matt erscheinende Oxyd, sobald es in bereits sauerstofffreier Atmosphäre

[1]) Briefliche Mitteilung an Prof. Vogler (November 1882).

weiter geglüht wird, einen gewissermaßen fett- oder firnißartigen Glanz annimmt und dann nach dem Erkalten nicht mehr mattschwarz, sondern glänzend rotbraun aussieht; ohne Zweifel infolge einer Kupferoxydulbildung durch teilweises Verschmelzen des schwarzen Oxyds mit metallischem Kupfer. Wennschon das Eintreten der Erscheinung ein sicheres Merkmal des Endes zu sein scheint, so darf doch nicht unerwähnt bleiben, daß eben auch diese Erscheinung nicht immer mit genügender Deutlichkeit eintritt; und ich habe es daher später dabei bewenden lassen, schlechthin eine Art und Dauer des Glühens überall einzuhalten, welche durch vielfältige Kontrollversuche als überreichlich genügend bewährt worden war. Nachdem sich herausgestellt, daß viermal wiederholtes, je zehn Minuten anhaltendes Glühen für die gegebenen Verhältnisse genügt, ist hinfort nie weniger als sechsmal und bei wiederholtem Gebrauch des nämlichen Drahtes nie weniger als siebenmal zehn Minuten geglüht worden. — Zugleich mag an dieser Stelle bemerkt sein, daß zur Abkühlung auf 0° ein 40 Minuten andauerndes Verweilen im Eis gleichfalls als genügend befunden, in Wirklichkeit aber eine Dauer von mindestens 60 Minuten zu diesem Zweck allemal eingehalten wurde.

Luftproben vom 10. Januar, mittags $12^1/_2$ Uhr.

Versuch Nr. 4:
Probe aus Hahnflasche, 1. Hälfte . . . . . = 20,761 Proz. Sauerstoff,

Versuch Nr. 5:
Probe aus Hahnflasche, 2. Hälfte . . . . . = 20,587 „ „

Versuch Nr. 6:
Probe aus Einschmelzzylinder . . . . . = 20,710 „ „

Da für die ganz unzulässigen Abweichungen vorläufig kein anderer Grund abzusehen war, als vielleicht noch zu kurzes und schwaches Glühen (freilich hatte die Dauer in keinem Fall weniger als 50 Minuten betragen), so glaubte ich, bei den nächstfolgenden Versuchen hierauf noch vermehrte Sorgfalt verwenden zu müssen.

Luftproben vom 14. Januar, morgens 8 Uhr.

Versuch Nr. 7:
(aus Hahnflasche, 1. Hälfte) neunmal 10 Minuten geglüht, zuletzt bis zum Abschmelzen des Drahtes . . . . . = 20,575 Proz.

Versuch Nr. 8:
(aus Hahnflasche, 2. Hälfte) etwas stärkerer Draht, achtmal 10 Minuten, zuletzt recht lebhaft geglüht . . . . . = 20,574 „

Trotz des anscheinend eklatanten Erfolges sind diese Zahlen, wie sich alsbald ausweisen wird, noch ganz und gar falsch und ihre Übereinstimmung lediglich Zufall. — Um vollkommen sicher zu gehen, daß aller Sauerstoff absorbiert und die Messung in jeder Hinsicht exakt ausgefallen sei, hielt ich es nämlich für nötig, bei unveränderter Füllung des Eudiometers das Glühen noch weiter fortzusetzen und die Ablesung nach verschieden bemessenen Kühlungsfristen zu wiederholen.

Das Ergebnis von Nr. 8 lautet nunmehr wie folgt:

Achtmal 10 Minuten geglüht	a)	Eiskühlung	1	St.	= 20,574	Proz.
Weitere zweimal 30 Minuten geglüht .	b)	„	1	„	= 20,486	„
	c)	„	1½	„	= 20,491	„
Weitere sechsmal 10 Minuten geglüht .	d)	„	1	„	= 20,429	„
	e)	„	2	„	= 20,431	„
	f)	„	7	„	= 20,466	„
	g)	„	8	„	= 20,479	„

Der auffallende Umstand, daß bei wiederholtem Glühen der Sauerstoffbefund merklich fortschreitend kleiner, das will sagen: der Druck im Apparat immer größer sich gestaltet, ließ jetzt keinen Zweifel mehr, daß irgendwelche fremdartige Dinge an jenem Druck partizipierten. Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich hier um Wasserdampf handele, wird durch die Wahrnehmung verstärkt, daß nach längerem Stehen die Spannung wieder sichtlich zurückgeht, — in dem Maße vielleicht, wie das anwesende Kupferoxyd davon mehr und mehr absorbierte.

Obgleich die Herkunft des Wassers nicht leicht zu erklären, schien es ratsam, die Frage, ob anwesend oder nicht, durch den Versuch direkt zu beantworten. Ein in das Eudiometergefäß mit einzuschließendes Ätzkalistückchen mußte hierüber entscheiden. Erfreulicherweise war auch noch Luftvorrat von der nämlichen Probenahme (in zwei verschmolzenen Zylindern A und B) vorhanden.

Versuch Nr. 9: Luftprobe vom 14. Januar, gleichzeitig mit der vorigen in Zylinder A aufgefangen und in Gegenwart von Ätzkali analysiert.

Draht neunmal 10 Minuten geglüht .	a)	Eiskühlung	1	St.	= 20,904	Proz.
	b)	„	2	„	= 20,918	„
Weitere viermal 15 Minuten geglüht .	c)	„	1	„	= 20,911	„

Versuch Nr. 10: Mit Zylinder B, genau wie vorstehend.

Siebenmal 10 Minuten geglüht	a)	Eiskühlung	1	St.	= 20,806	Proz.
Weitere sechsmal 10 Minuten geglüht	b)	„	1	„	= 20,892	„
	c)	„	2½	„	= 20,883	„

Demnach als bemerkenswertes Ergebnis: wesentlich höhere und zugleich sehr viel besser übereinstimmende Zahlen. Es beträgt nämlich die größte Differenz der Beobachtungen:

bei ein und der nämlichen Luftprobe . . . . . 0,014 Proz.
bei zwei verschiedenen Probenahmen der nämlichen Luft . . . 0,035 „

Dieser (durch weiter unten zu bringende Belege) vielfach bestätigten Erfahrung entsprechend, habe ich in der Folge nie unterlassen, eine kleine Ätzkalistange (mit Hilfe eines an passender Stelle befestigten Drahtkörbchens) in das Eudiometer selbst einzuführen. Daß der günstige Einfluß hiervon in der Tat wesentlich auf Wasseraufnahme beruht, ließ sich freilich durch den direkten Augenschein an diesem Material nicht so deutlich erkennen, wie an dem späterhin meist noch hinzugefügten Phosphorsäureanhydrid, welches, in einem Glaseimerchen eingeführt, sich nach jedem Versuche als deutlich zerflossen herausstellte — ohne übrigens das Ergebnis noch weiterhin zu verändern[1]).

Bevor ich die Korrektheit dieses jetzigen Verfahrens durch weitere Zahlenbeispiele beleuchte, mag noch einiger sonstiger Vorsichtsmaßregeln gedacht sein, die ich zur Erzielung sicherer und möglichst genauer Resultate anzuwenden für gut hielt.

Anstatt die fertige Spirale durch Ausglühen an freier Luft von Fett usw. zu befreien, stelle ich mir jetzt die Spiralen erst aus zuvor geglühtem Kupferdraht her, wobei durch die Operation des Aufwickelns die Oxydschicht fast völlig wieder entfernt wird. Der größtmöglichen Sicherheit halber wird dann die Spirale in dem zur Analyse fertiggestellten evakuierten Eudiometerraum selbst nochmals kurze Zeit ausgeglüht. Nachdem man während

[1]) Was die Frage nach der Herkunft dieses Wassers betrifft, so vermag ich eine völlig sichere Auskunft hierüber zurzeit nicht zu geben. Daß ein Eindringen durch die Dichtungen hätte stattfinden können, halte ich für schlechterdings ausgeschlossen, ebenso — vielfältigen sonstigen Erfahrungen nach — ein so grobes Versagen der Trockenröhre. Meines Erachtens dürfte allein die Art und Weise des Evakuierens eine Erklärung der Erscheinung ermöglichen. Daß beim jeweiligen Öffnen des Eudiometers feuchte Luft eintritt und zum Teil auch wohl Kondensationen an der Glaswand bewirken kann, erscheint selbstverständlich und unvermeidlich. Beim — namentlich raschen — Auspumpen eines derartig feuchten Gefäßes ist nun der Fall ganz wohl denkbar, daß die Anzeige der Pumpe auf Luftleere zu schließen verleitet, während tatsächlich im Rezipienten noch Wasserdampf sich befindet, den das Manometer deshalb nicht anzeigt, weil der zwischenliegende Trockenapparat ihn unterwegs in Beschlag nimmt.

des Erkaltens trockene Luft zurücktreten ließ, wird jetzt zum zweiten Male endgültig evakuiert und die zur Analyse bestimmte Luft langsam durch das Trockenrohr angesogen. Ich hoffte auf diese Weise — und ich denke wohl mit Erfolg — die Möglichkeit des Zustandekommens unberechtigter Spannkräfte auf ein Minimum zu reduzieren.

Die Druckbestimmungen repräsentieren immer das Mittel von mehreren (gewöhnlich 4 bis 6) Ablesungen, die (bezüglich des Originalapparates) am Manometer und Barometer tunlichst rasch hintereinander und in geeigneter Wechselfolge zur Ausführung kamen, eine zu gewissen Zeiten fast ständig schwankenden Luftdruckes durchaus berechtigte Vorsicht, welche, nebst anderen Weitläufigkeiten, mit Einführung des neuen Apparates selbstverständlich hinwegfiel.

Bei Einhaltung dieser Regeln sind kaum noch ernstliche Fehlerquellen zu fürchten. Vorhandene Undichtheiten dürften sich schon beim Evakuieren, während des Versuches etwa entstehende aber durch ein ausgeprägt abnormes Resultat wohl unzweideutig verraten. In letzterer Hinsicht erwähne ich des mir anfänglich unerklärlichen Falles, wo trotz nach wie vor erweislich gasdichtem Schluß, dem Ergebnis der Druckmessung zufolge, eine beträchtliche Luftmenge aus dem Apparat entwichen sein mußte. (Der zu berechnende Sauerstoffbetrag würde sich zu mindestens 30 Proz. gestellt haben!) Die Sache klärte sich dahin auf, daß die Fettdichtung der Verschlußplatte infolge zu starker Erwärmung vorübergehend erweicht war und infolge der starken Wärmeausdehnung eine gewisse Menge Luft durchgelassen hatte. Nach dem Erkalten hatte sich die Dichtung wieder so vollständig geschlossen, daß selbst der sogenannte optische Kontakt, bis auf eine kaum merkliche Fehlstelle, unversehrt schien. Um sich rücksichtlich der bei Anwendung größerer Spiralen und der Dynamomaschine unvermeidlichen stärkeren Erwärmung des Eudiometers und insbesondere der Polschrauben solchen Vorkommnissen gegenüber zu sichern, erweist es sich unbedingt nötig, den unteren Teil des Eudiometers während der Glühoperation geflissentlich kühl zu erhalten. Nachdem das obige Beispiel mich darüber belehrt, daß das Belassen der betreffenden Teile im Eis nicht unbedingt schützt, indem durch stetes Abschmelzen die Polschrauben sich bald wieder freilegen und zu stark erhitzen können, habe ich hinfort den

Hals des Eudiometers samt Polschrauben und Zuleitungsdrähten stets vollständig unter Wasser getaucht und seitdem niemals mehr die geringste Schädigung des optischen Kontaktes wahrnehmen können. An den übrigen Dichtstellen, bzw. an dem Dreiweghahn, ist ein Versehen bei guter Arbeit und einiger Aufmerksamkeit, wie gesagt, kaum zu besorgen.

So wünschenswert es immer gewesen wäre, so konnte doch bei dem ohnehin schon beträchtlichen Zeitaufwand nicht daran gedacht werden, eine ganze, längere Versuchsreihe mit Doppelbestimmungen konsequent durchzuführen. Ich glaube indes, daß rücksichtlich des Hauptergebnisses gegenwärtiger Versuche dieser Mangel um so weniger ins Gewicht fällt, als sämtliche Resultate tatsächlich ausgeführter Kontrollbestimmungen die Sicherheit auch der übrigen einigermaßen zu verbürgen geeignet sein dürften.

Ich teile mit beiden Apparaten ausgeführte Kontrollanalysen auch aus dem Grunde hier ausführlicher mit, weil sie bezüglich der Genauigkeitsgrenzen die einzig sichere Unterlage gewähren. Wennschon die beiden Apparate nicht direkt miteinander verglichen wurden, so kann doch über ihre Vergleichbarkeit nach Maßgabe der Durchschnittsergebnisse kein Zweifel stattfinden; die volle Übereinstimmung stellte sich freilich erst, nachdem (wie bei den mitzuteilenden Zahlen geschehen) für ein paar kleine Ungenauigkeiten der Skala des Münchener Instrumentes sowohl wie des Barometers die nötigen Korrektionen in Rechnung gestellt wurden, heraus. Die Skala des später benutzten Apparates ist mit dem Normalmaßstab der Poppelsdorfer geodätischen Sammlung verglichen und innerhalb der verlangten Grenzen in allen Teilen als richtig befunden worden.

Ein kleiner, für relative Bestimmungen gern zu vernachlässigender Fehler muß natürlich in allen Fällen daraus erwachsen, daß der Sauerstoff infolge der Absorption durch das Kupfer nicht absolut spurlos verschwindet, sondern eine Volumenvermehrung des Kupferdrahtes somit eine Verkleinerung des dem Stickstoff gebotenen Raumes bedingt und folglich den auf Stickstoff zu verrechnenden Druck zu hoch ausfallen läßt. Die Größe dieses Fehlers ist aus der Luftkapazität des Eudiometers (250 ccm), dem Sauerstoffgehalt einer Luftfüllung mittleren Druckes (0,072 g) und der Volumenvermehrung beim Übergang einer entsprechenden

Menge Kupfer in Kupferoxyd [= 0,046][1]) leicht zu berechnen und stellt sich $= \frac{0{,}046}{250}$ oder 0,000 18 des schließlichen Stickstoffvolumens, mithin ebenfalls = 0,00018 des für Stickstoff abgelesenen Druckes, der also in gemäß dieses Betrages (in negativem Sinne) korrigiert werden müßte. Obgleich die Sauerstoffwerte dadurch nur um durchschnittlich + 0,01 Proz. berührt werden, sah ich doch keinen Anlaß, auf die leicht auszuführende Korrektion zu verzichten.

Weitere Kontrollversuche zur Beurteilung der Genauigkeitsgrenzen des Kupfereudiometers.

1. Mit dem aus München bezogenen Originalapparat.

Luftproben vom 17. Januar, nachmittags 4 Uhr.

Versuch Nr. 11: Probe aus Hahnflasche, I. Hälfte.

Draht 5 mal 10 Min. geglüht . . .	a) Eiskühlung	2½ Stunden	= 28,888 Proz.
Draht weitere 4 mal 10 Min. geglüht	b) „	1 Stunde	= 28,878 „

Versuch Nr. 12: Probe aus Hahnflasche, II. Hälfte.

Der nämliche Draht 8 mal 10 Min. geglüht	a) Eiskühlung	40 Minuten	= 20,980 Proz.
	b) „	80 „	= 20,895 „

Versuch Nr. 13: Probe aus Einschmelzzylinder A.

Frischer Draht 65 Min. geglüht .	Eiskühlung	2½ Stunden	= 20,922 Proz.

Versuch Nr. 14: Probe aus Einschmelzzylinder B.

Voriger Draht 60 Min. geglüht . .	Eiskühlung	52 Minuten	= 20,901 Proz.

(Maximaldifferenz bei in verschiedenen Gefäßen geschöpften Proben gleichartiger Luft = 0,044 Proz.)

Luftproben vom 26. Januar, morgens 8 Uhr.

Versuch Nr. 15: Probe aus Hahnflasche, I. Hälfte.

Frischer Draht 6 mal 10 Min. geglüht	a) Eiskühlung	50 Minuten	= 20,920 Proz.
	b) „	3½ Stunden	= 20,935 „

Versuch Nr. 16: Probe aus Hahnflasche, II. Hälfte.

Gebrauchter Draht 7 mal 10 Min. geglüht	a) Eiskühlung	70 Minuten	= 20,900 Proz.
	b) „	105 „	= 20,935 „

(Maximaldifferenz = 0,035 Proz.)

[1]) Einige von Herrn Dr. Dafert mit Rücksicht auf diese Frage angestellte Versuche ergaben, daß das von einer längeren Beobachtungsreihe gesammelte Oxyd 85,92 Proz. Kupfer und 14,08 Proz. Sauerstoff enthielt (was beiläufig einem Gemenge von 32,1 Kupferoxyd und 67,9 Kupferoxydul entspräche). Das spezifische Gewicht betrug 5,352 bei 16° C, das des blanken Kupferdrahtes 8,88, womit alle Daten für obige Berechnung gegeben sind.

2. Kontrollversuche mit dem neuen Poppelsdorfer Apparat.

Luftproben vom 24. Juli, vormittags 8½ Uhr.

Versuch Nr. 62: Probe aus Hahnflasche, I. Hälfte.

Frischer Draht 60 Min. geglüht	a) Eiskühlung	100 Minuten	= 20,930 Proz.
Weitere 4mal 10 Min. geglüht	b) „	40 „	= 20,934 „
	c) „	110 „	= 20,934 „

Versuch Nr. 63: Probe aus Hahnflasche, II. Hälfte.

Gebrauchter Draht 8mal 10 Min. geglüht	a) Eiskühlung	95 Minuten	= 20,916 Proz.
	b) „	120 „	= 20,916 „

Luftproben vom 13. August, vormittags 10 Uhr.

Versuch Nr. 65: Probe aus Hahnflasche A.

Frischer Draht 65 Min. geglüht	a) Eiskühlung	60 Minuten	= 20,892 Proz.
	b) „	80 „	= 20,893 „

Versuch Nr. 67 [1]): Hahnflasche B., I. Hälfte.

Frischer Draht 65 Min. geglüht	a) Eiskühlung	45 Minuten	= 20,907 Proz.
	b) „	55 „	= 20,909 „

Versuch Nr. 68: Hahnflasche B., II. Hälfte.

Gebrauchter Draht 70 Min. geglüht	Eiskühlung	60 Minuten	= 20,886 Proz.

Luftproben vom 18. Oktober, nachmittags 3 Uhr.

Versuch Nr. 69: Probe aus Hahnflasche, I. Drittel.

Frischer Draht 60 Min. geglüht	a) Eiskühlung	40 Minuten	= 20,910 Proz.
	b) „	55 „	= 20,917 „

Versuch Nr. 70: Probe aus Hahnflasche, II. Drittel.

Gebrauchter Draht 60 Min. geglüht	a) Eiskühlung	31 Minuten	= 20,904 Proz.
	b) „	60 „	= 20,926 „

Versuch Nr. 71: Probe aus Hahnflasche, III. Drittel.

2mal gebrauchter Draht 80 Min. geglüht	a) Eiskühlung	40 Minuten	= 20,917 Proz.
	b) „	60 „	= 20,921 „

Solange die Eiskühlung nicht unter 40 Minuten herabsinkt erhält man demnach sehr konstante Resultate, was weiter durch folgende Reihen bestätigt wird:

Luftproben vom 22. Oktober, vormittags 11½ Uhr.

Versuch Nr. 73: Probe aus Hahnflasche, I. Drittel.

1mal gebrauchter Draht 75 Min. geglüht	a) Eiskühlung	60 Minuten	= 20,905 Proz.
	b) „	85 „	= 20,905 „

[1]) Nr. 66 ging durch Versagen des Verschlusses (s. o.) zugrunde.

Versuch Nr. 74: Probe aus Hahnflasche, II. Drittel.

Frischer Draht 63 Min. geglüht · a) Eiskühlung 42 Minuten = 20,891 Proz.
b) „ 71 „ = 20,893 „

Versuch Nr. 75: Probe aus Hahnflasche, III. Drittel.

Gebrauchter Draht 70 Min. geglüht a) Eiskühlung 42 Minuten = 20,902 Proz.
b) „ 63 „ = 20,899 „

Luftproben vom 25. Oktober, vormittags $10^1/_2$ Uhr.

Versuch Nr. 79: Probe aus Hahnflasche A.

Gebrauchter Draht 70 Min. geglüht a) Eiskühlung 47 Minuten = 20,916 Proz.
b) „ 62 „ = 20,915 „

Versuch Nr. 80: Probe aus Hahnflasche B.

Frischer Draht 60 Min. geglüht · a) Eiskühlung 44 Minuten = 20,917 Proz.
b) „ 63 „ = 20,916 „

Wie man sieht, betragen die (beiläufig nur in je einem Falle beobachteten) äußersten Differenzen vorstehender Kontrollanalysen:

für den Münchener Apparat . . . . 0,044 Proz. [1])
für den Poppelsdorfer „ . . . . 0,023 Proz.

b) Sauerstoffbestimmung mit Hempels Apparat zur exakten Gasanalyse [S. 58] [2]).

Da die Einrichtung des Apparates bereits früher ausführlich beschrieben worden ist, so mögen an dieser Stelle nur noch einige Bemerkungen folgen, welche für die Erlangung größter Genauigkeit wichtig sind.

Die Luftproben wurden in der auf S. 3 beschriebenen Weise in vorher evakuierten Glasröhren gesammelt. Die Glasröhren wurden in einer kleinen Quecksilberwanne mit einer gewöhnlichen Zange aufgebrochen, mittels eines kleinen, unter die Röhre gegeschobenen Tiegels herausgehoben, in einen Standzylinder gebracht und hierauf in eine Gaspipette gesaugt, welche eine geringe Quantität Wasser enthielt. Diese Pipette wurde an einem Ort aufbewahrt, der etwas wärmer war als das Gaszimmer, welches zur Ausführung der Analysen diente. An Tagen, wo das Gaszimmer geheizt werden mußte, stand die Pipette in der Nähe des warmen Heizrohres. Dadurch wurde in einfachster Weise

[1]) v. Jolly findet die Fehlergrenzen anfänglich etwas geringer; in einer späteren brieflichen Mitteilung gibt er dieselben äußersten Falles zu 0,05 Proz. an.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 267; 1887, S. 1864.

die Sättigung des verwendeten Gasvolumens mit Wasser erreicht, so daß man nachträglich die Meßkugel nicht anzufeuchten braucht. Die Meßkugel wurde für jeden Versuch frisch gereinigt und nach dem Austrocknen in der Weise in die Quecksilberwanne des Apparates eingeführt, daß man sie in zwei ineinander gesetzte Porzellantiegel stellt (Fig. 134) und diese mit Quecksilber füllt. Führt man diese dann durch das Kühlwasser der Wanne in der Weise in das Quecksilber, daß man nach dem Einbringen zuerst den großen Tiegel durch Senken entfernt und dann erst die Meßkugel aus dem kleinen Tiegel unter Quecksilber heraushebt, so vermeidet man mit Sicherheit ein Eindringen von jeder Spur Wasser, was sonst merkwürdigerweise leicht geschieht, wahrscheinlich durch Oberflächenanziehung veranlaßt. Mittels des in Fig. 135 abgebildeten Instrumentes wurde dann die Luft aus der Meßkugel gesaugt und nun die Gasprobe aus der Gaspipette eingeführt, wobei man ängstlich vermied, irgend eine Spur Wasser mit herübertreten zu lassen. — Die Ablesungen des Druckes an der Skala des Barometerrohres wurden so lange alle drei Minuten wiederholt, bis zwischen zwei Ablesungen keine Differenz mehr stattfand.

Fig. 134.

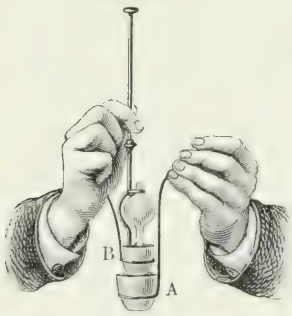
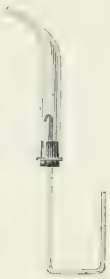


Fig. 135.



Die Pipette wurde mit dem S. 134 beschriebenen Apparat mit pyrogallussaurem Kali gefüllt. Nach der Füllung wurde die Kapillare der Pipette in ein Becherglas mit Wasser gestellt und durch vorsichtiges Einsaugen und Ausblasen die Kapillare von Reagens gereinigt.

Nachdem das erreicht war, was man beim Ausbleiben der Schlierenbildung im Wasser erkennen kann, wurde die Pipette in frisches destilliertes Wasser gesetzt und ein etwa 3 mm langer Wasserfaden eingesaugt. In die so vorgerichtete Pipette wurde das Gas nach dem sorgfältigen Abtrocknen der Kapillare eingesaugt und durch fünf Minuten langes Schütteln zur Absorption gebracht. Der eingeführte Wasserfaden bietet den Vorteil, daß

er beim Einsaugen des Gases durch die Kapillare diese nochmals der ganzen Länge nach spült.

Nach der Absorption wurde durch erneuertes Einstellen in destilliertes Wasser wieder ein kurzes Wasserfädchen in die Kapillare gebracht, die Pipette in den Apparat gestellt, jedoch vor dem Übertreiben des Gases durch Saugen an der Pipette die Kapillare mit Quecksilber gespült. Das Quecksilber treibt dann das Wasserfädchen durch die Kapillare in die Pipette. Läßt man nun, indem man in die Pipette bläst, das Gas in die Meßkugel treten, so streicht es durch die frisch befeuchtete Kapillare und sättigt sich dadurch mit Wasserdampf. Man erreicht es dann leicht, daß keine Spur von Reagens in die Meßkugel tritt. Die Resultate stimmen in überraschender Weise untereinander überein. Die Pipette muß öfters durch Einsaugen von Wasser gereinigt werden, damit sich nicht schlammige Teilchen darin ansetzen.

Zur Beurteilung der Genauigkeit, welche in der eben beschriebenen Weise erreicht werden kann, mögen nachfolgende Zahlen dienen.

Meine Assistenten fanden bei Analysen, die in einem Zwischenraum von mehr als einem Jahr mit in Glasröhren eingeschmolzenen Luftproben ausgeführt wurden:

Öttel in der Luft vom 14. April 1886 . . .	20,89	Proz.
Ein Jahr später Schumann	20,89	„
In der Luft vom 5. April Öttel	20,93	„
Schumann . . .	20,94	„

In ein und derselben Luftprobe fand Öttel in vier Analysen:

20,936	20,938 Proz.
20,938	20,938 „

Um eine Vergleichung der Verbrennungsmethode mittels Kupfer und der Absorptionsmethode mittels pyrogallussaurem Kali zu gestatten, hat Herr Kreusler die Güte gehabt, Luft an drei verschiedenen Tagen zu sammeln und nach Dresden zu schicken. Dieselbe ist dann zunächst von Herrn Öttel nach meiner Methode in Dresden und später von Herrn Tacke und Herrn Kreusler in Bonn untersucht worden. Die Resultate siehe S. 133.

Sondén hat den Petterssonschen Apparat so eingerichtet, daß er zu gleichzeitigen Bestimmungen der Kohlensäure und des

Sauerstoffs der Luft benutzt werden kann. Benedict[1]) hat damit Luftanalysen von höchster Genauigkeit gemacht.

5. Ozon und 6. Argon.

Über den Nachweis und die Bestimmung des Ozons siehe S. 143, über den des Argons S. 149.

7. Schweflige Säure.

Ganz geringe Mengen von schwefliger Säure und Schwefelsäure weist man nach dem Vorschlag von Ost in der Weise nach, daß man Leinwandlappen aufhängt und nach Wochen und Monaten nach der Veraschung deren Schwefelsäuregehalt bestimmt.

Wislicenus benutzt Lappen aus Barchentstoff, der mit Barytwasser getränkt ist, der Stoff muß vorher auf Schwefelsäure untersucht werden. Etwa 50 cm im Quadrat große Stücke werden auf einen Drahtrahmen gespannt und zur Vermeidung des Staubes in einem aus Drahtrahmen hergestellten Kästchen, was mit Nessel überzogen ist, untergebracht. Das Ganze hängt unter einem Dach hoch in der Luft. Der äußere Stoff zeigt den Grad der Verrußung, er wird einen Teil der Schwefelsäure aufnehmen.

D. Ascha[2]) verwendet zur Bestimmung der schwefligen Säure in der Luft den in Fig. 66 gezeichneten Apparat. Man verfährt in der Weise, daß man unten in den Zylinder einige Kristalle von Jod bringt und zu dem Wasser 2 bis 3 Tropfen einer 25proz. Jodlösung setzt; es löst sich dann entsprechend dem Verbrauch ganz wenig Jod. Man muß etwa 40 cbm Gas durch den Absorptionsapparat saugen, die man mittels einer Gasuhr mißt. Eine mit Eisendrehspänen gefüllte Flasche, die man zwischen Absorptionsapparat und Gasuhr einsetzt, schützt diesen vor dem Angriff mitgerissenen Jods.

Die Luft in der Amalienaue bei Königsberg enthielt pro Kubikmeter 0,016 mg SO_2, in der Stadt waren 0,096; in einem mit vielen Leuchtgasflammen erhellten Zimmer fand man 0,279 mg SO_2.

[1]) The Composition of the Atmosphere by Francis Benedict. Washington, Carnegie Institution.

[2]) Erster Bericht der Kommission zur Bekämpfung des Rauches in Königsberg i. Pr.

Filtriert man den Ruß vorher ab, so wird eine kleine Quantität von Schwefel zurückgehalten. Eine Bestimmung ergab mit Filter 0,142 mg SO_2, ohne Filter 0,169 mg SO_2.

Ascher fand, daß zwei Drechselsche Waschflaschen völlig genügten, um die letzte Spur SO_2 zurückzuhalten, eine dritte vorgelegte Waschflasche gab keine Schwefelsäurereaktion mehr.

Nach H. Wislicenus und F. Müller[1]) bedient man sich zum Auffangen der SO_2 und SO_3 10 ccm einer $^1/_{10}$n-Chromsäurelösung[2]) im Wasser, die auf 80 ccm verdünnt wird. Ruß wirkt auf Chromsäure reduzierend, muß darum ängstlich abgehalten werden. Die Chromsäure wird mittels Eisenoxydulsalz und übermangansaurem Kali zurücktitriert, die Schwefelsäure kann mittels Benzidin nach Friedheim und Nydegge[3]) titriert werden. Unter Anwendung des Wislicenusschen Intensivwaschapparates kann man bis 276 Liter Gas durchsaugen, ohne daß unvollständige Absorption stattfindet, man muß dann jedoch noch ein Gefäß einschalten, welches mitgerissene Flüssigkeit zurückhält.

Ein sehr gutes Absorptionsmittel ist Perhydrol.

8. Flußsäure.

Flußsäure wird bestimmt, indem man sie mit Natronlauge absorbiert und nach S. 335 bestimmt.

Qualitativ erkennt man die Flußsäure an der Ätzung, die Glasstücke erfahren.

9. Grubenwetter.

Die in den Wettern enthaltene Kohlensäure bestimmt man am besten nach der W. Hesseschen Methode, S. 282: Zur Bestimmung kleiner Mengen Methan haben Clemens Winkler und O. Brunck[4]) vorgeschlagen, dieselbe in der Weise auszuführen, daß man die Gase nach Hesse im Erlenmeyerschen Kolben auffängt, dann unter Wasser einen Verbrennungsapparat einführt, dessen Konstruktion aus Fig. 136 ersichtlich ist, und diesen dann elektrisch zum Glühen bringt.

[1]) Über die Technik der Probenahme und die Analysenmethoden zur genauen Bestimmung kleiner Mengen von schwefliger Säure und Schwefelsäure in Abgasen. Dissertation der Technischen Hochschule zu Dresden.

[2]) Uno Collan, Zeitschr. f. analyt. Chem. **34**, 152.

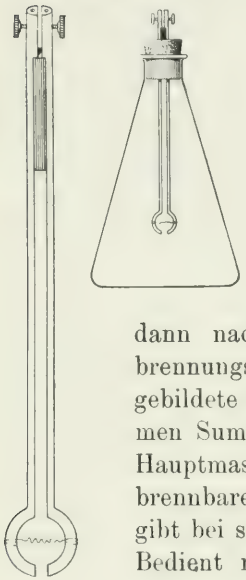
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 14.

[4]) Die chemische Untersuchung der Grubenwetter. Verlag von Craz u. Gerlach, Freiberg.

Die beim Glühen entstandene Kohlensäure wird dann nach Hesse zurücktitriert. Nicht zu vergessen ist dabei, daß bei schwachem Glühen der Spirale Methan nur sehr schwer verbrennt und bei starkem Glühen immer ein Teil des Stickstoffs der Luft verbrannt wird.

Spuren von Grubengas lassen sich einwandfrei nachweisen, indem man eine größere Quantität Luft aufsammelt und nach der Absorption der Kohlensäure und des Wassers in einem Rohr mit Kupferoxyd verbrennt, das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr und die gebildete Kohlensäure in einem Liebigschen Kaliapparat auffängt und wiegt. Bis 0,2 Proz. Methan lassen sich auch volumetrisch mit einer Verbrennungsanalyse nachweisen.

Fig. 136.



Zu diesem Zweck sammelt man in kleinen, mit Hähnen verschließbaren Röhren von 100 ccm Inhalt (siehe S. 4, Fig. 3) Proben der Grubenluft und unterwirft dieselben dann nach Absorption der Kohlensäure einer Verbrennungsanalyse nach S. 97 bis 117; die dadurch gebildete Kohlensäure entspricht dann direkt dem Volumen Sumpfgas, welches vorhanden war, da dieses die Hauptmasse der in Kohlenbergwerken vorkommenden brennbaren Gase ausmacht. Ein Volumen Sumpfgas gibt bei seiner Verbrennung ein Volumen Kohlensäure. Bedient man sich dazu mit Temperatur- und Druckkorrektionsrohr versehener, mit Quecksilber gefüllter Büretten, so kann man 0,2 Proz. Grubengas noch mit Sicherheit nachweisen.

Nach dem Vorschlage von Davy benutzt man seit langer Zeit die Flamme der Öllampen, um durch das Auftreten der sogenannten Areole die Gegenwart von Grubengas zu erkennen.

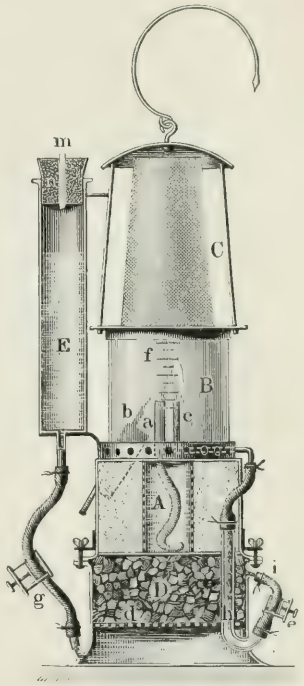
Mallard, Le Chatelier und Clowes haben durch Anwendung einer Wasserstoffflamme die Empfindlichkeit der Flammenprobe auf etwa $^1/_4$ Proz. erhöht. Pieler hat das gleiche Resultat unter Verwendung einer großen, mit Alkohol gespeisten Lampe erzielt.

Zur allgemeinen Einführung ist aber keine dieser Lampen gelangt, da ihre Handhabung entweder zu umständlich oder zu kostspielig ist.

Der Verfasser hat versucht, die Friemann und Wolfsche Sicherheitsgrubenlampe so einzurichten, daß sie gleichzeitig zum Nachweis des Sumpfgases benutzt werden kann.

Vielfache Versuche lehrten, daß die Wasserstoffflamme allen anderen Flammen für diesen Zweck unbedingt vorzuziehen ist. Es ist darum unterhalb der Lampe ein einfacher Wasserstoffentwickelungsapparat angebracht worden, welcher gestattet, augenblicklich im Inneren der Lampe eine kleine Wasserstoffflamme zur Entzündung zu bringen. Die entwickelbare Wasserstoffmenge reicht aus, um die Flamme zwei bis drei Stunden lang brennend zu unterhalten.

Fig. 137.



Die Lampe (Fig. 137) ist zusammengesetzt aus dem Benzinbrenner *A*, dem Glaszylinder *B*, dem aus engmaschigem Drahtnetz hergestellten Schornstein *C*, dem Wasserstoffentwickler *D* und dem Säurereservoir *E*.

Der Benzinbrenner besteht aus einem mit Baumwolle angefüllten Gefäß zur Aufnahme des Benzins und dem Dochtbrenner *a*. Die Lampe hat die Einrichtung, daß der Docht vermittelst einer kleinen Schraube herauf und herunter bewegt werden kann und im Falle des Erlöschens der Benzinflamme, ohne Öffnen der Lampe, vermittelst der Zündeinrichtung *b* durch Phosphorpillen jederzeit ein Neuanzünden möglich ist.

An der Benzinlampe hängt, vermittelst Flügelschrauben befestigt, ein ganz aus Blei hergestellter, abnehmbarer Wasserstoffentwickler *D*, der durch zwei kurze Gummischläuche einerseits mit dem Säurereservoir *E*, andererseits mit dem Wasserstoffbrenner *c* in Verbindung steht. In dem Wasserstoffentwickler

befindet sich, durch einen bleiernen Siebboden getragen, granuliertes Zink, aus welchem durch verdünnte Schwefelsäure (konzentrierte Schwefelsäure mit vier Volumenteilen Wasser verdünnt) der Wasserstoff entwickelt wird. Zwei Schraubenquetschhähne gestatten, einerseits den Zufluß der Säure aus dem Reservoir abzustellen, andererseits die Größe der Wasserstoffflamme beliebig zu regulieren. An einer an dem Glaszylinder *B* angebrachten Skala *f* kann der Gehalt an Grubengas direkt abgelesen werden. Da es unvermeidlich ist, daß der entwickelte Wasserstoff feinen Säurestaub mit sich fortreißt, so ist zwischen dem Wasserstoffbrenner und dem Wasserstoffentwickler eine *U*-förmig gebogene Glasröhre *h* eingeschaltet. Dieselbe hängt außerhalb der Lampe an dem Gummischlauch *i* und ist in ihrem oberen Teil mit Watte angefüllt. Ist die Watte so stark mit Säure durchfeuchtet, daß sie kein Gas mehr durchläßt, so kann man das Glasröhrchen augenblicklich von dem Gummischlauch abziehen, um die unbrauchbar gewordene Watte durch neue zu ersetzen. Der Wasserstoffbrenner ist so eng gebohrt, daß ein Zurückschlagen der Flamme in dem Wasserstoffentwickler nicht möglich ist, auch nicht, wenn derselbe Luftknallgas enthält.

Die Lampe wird in der Weise gehandhabt, daß man sie vor dem Einfahren in die Grube frisch mit Zink und Säure beschickt. Man schließt zunächst den Quetschhahn *g* völlig ab, so daß die Wasserstoffentwickelung erst in Gang gebracht wird, wenn man die erste Untersuchung machen will. Soll eine Probe auf schlagende Wetter gemacht werden, so öffnet man beide Quetschhähne *g* und *e* und dreht, nachdem sich die Wasserstoffflamme entzündet hat, die Benzinflamme ganz klein. Es ist sehr leicht, die Benzinflamme so weit zurückzudrehen, daß sie die Beobachtungen in keiner Weise stört. Hierauf stellt man die Wasserstoffflamme auf die Normalhöhe ein, was vermittelst des Schraubenquetschhahnes leicht möglich ist, und bestimmt aus der Länge der etwa gebildeten Areole den Gehalt an Grubengas. Ist die Untersuchung beendet, so dreht man die Benzinflamme wieder groß und schließt den Quetschhahn *e*. Etwa im Überschuß entwickelter Wasserstoff treibt dann die Säure in das Reservoir *E* zurück. Der Wasserstoff kann durch die Kapillare *m*, die in dem Gummistopfen *n* steckt, entweichen.

Siebenter Abschnitt.

Untersuchung der Gase,

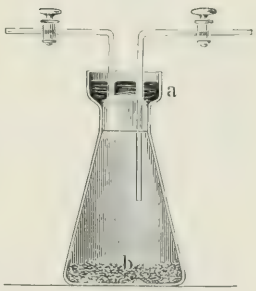
welche bei der Lebenstätigkeit der Bakterien auftreten.

W. Hesse hat im Laboratorium des Verfassers eine große Reihe von Untersuchungen ausgeführt, um die bei der Züchtung von Bakterien auftretenden Gase zu erforschen.

Es liegt in der Natur der Sache, daß man, wenn irgend möglich, versuchen muß, mit so geringen Quantitäten von Untersuchungsobjekten zu hantieren, als irgend möglich.

Hesse bedient sich zur Züchtung des in Fig. 138 dargestellten Apparates. Derselbe besteht aus einem kleinen, etwa 50 ccm fassenden Erlenmeyerschen Kolben, in dessen Hals nach Art der Drechselschen Waschflaschen zwei Röhren eingesetzt sind, die durch gut eingeschliffene Glashähne mit kapillaren Ausflußröhren abgeschlossen werden können. Will man möglichst große Sicherheit erlangen, daß nicht durch das Schmiermittel der Hähne ein Gasaustausch erfolgt, so kann man die Hähne auch in der in Fig. 96, S. 154 dargestellten Weise zum Abdichten mit Quecksilber einrichten. Der Stopfen des Kolbens wird vermittelst eines Glockenschliffes mit Quecksilber abgedichtet in der Weise, wie es die Fig. 138 zeigt.

Fig. 138.



In den Kolben wird ein passender Nährboden *b* gebracht und in diesen die zu untersuchenden Bakterien durch Impfung eingeführt. Der Apparat bietet die Möglichkeit, unter Umständen je nach dem Zweck der Untersuchung die Züchtung in Luft oder in einem beliebigen anderen Gas auszuführen, welches man in diesem Fall durch Verdrängung durch die Hähne einführt. Um die beim Versuch auftretenden Gase zu untersuchen, verbindet

man den Apparat mittels einer Dreiwegkapillare, Fig. 39, mit einer Gasbürette mit Temperatur- und Barometerkorrektion von der Konstruktion Fig. 35 III, die untere starke Erweiterung des Meßrohres der Bürette gibt dann die Möglichkeit, die Bürette als Aspirator zu benutzen. Man kann mit Leichtigkeit etwa 10 ccm der im Kolben enthaltenen Gase heraussaugen.

Diese werden in der Bürette gemessen und in ganz kleinen Pipetten mit den in Frage kommenden Absorptionsmitteln zusammengebracht, wobei man immer durch Anwendung einer Dreiwegkapillare (siehe Fig. 39) jede Spur von Luft ausschließt. Alle Operationen geschehen über Quecksilber, die Pipetten sind mit Reagens und Quecksilber gefüllt. Da die Apparate sehr klein sind, die Kugeln der Pipetten brauchen höchstens 20 ccm Rauminhalt zu haben, so kann man den Pipetten die Form der einfachen Absorptionspipetten, Fig. 27 und 28, geben.

Achter Abschnitt.

Bestimmung des Fluors als Fluorsilicium.

O. W. F. Öttel hat auf Vorschlag des Verfassers in dessen Laboratorium eine Methode ausgearbeitet, die gestattet, dadurch den Fluorgehalt eines Materials zu bestimmen, daß man dasselbe als Fluorsilicium entwickelt und das Volumen desselben direkt mißt. Da sehr viele fluorhaltige Stoffe gleichzeitig Kohlensäure enthalten, so hat der Verfasser von W. Scheffler[1]) eine Methode ausarbeiten lassen, die gestattet, nebeneinander den Fluor- und Kohlensäuregehalt eines Untersuchungsobjektes zu bestimmen.

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man das Fluor als Fluorsilicium nebst der Kohlensäure in einem passenden Apparat entwickelt und in einer Bürette auffängt, hierauf mittels Wassers das Fluorsilicium absorbiert und zersetzt, wobei eine geringe Quantität von Kohlensäure mit von dem Wasser aufgenommen wird, dann die Kohlensäure mittels einer mit Kalilauge gefüllten Gaspipette aus dem Gasrest vollständig entfernt und hierauf den dann verbliebenen Gasrest nochmals über das Wasser führt, in welchem das Fluorsilicium aufgefangen wurde, wobei das Wasser die mechanisch absorbierte Kohlensäure wieder an den Gasrest abgibt. Durch nochmaliges Einführen in die mit Kalilauge gefüllte Gaspipette bestimmt man dann die geringe Menge Kohlensäure, welche mit dem Fluorsilicium zusammen absorbiert worden war, und zieht deren Betrag von der bei der ersten Messung gefundenen Menge des Fluorsiliciums ab.

Auf diese Weise wird es möglich, ganz scharfe Bestimmungen des Fluors neben Kohlensäure auszuführen.

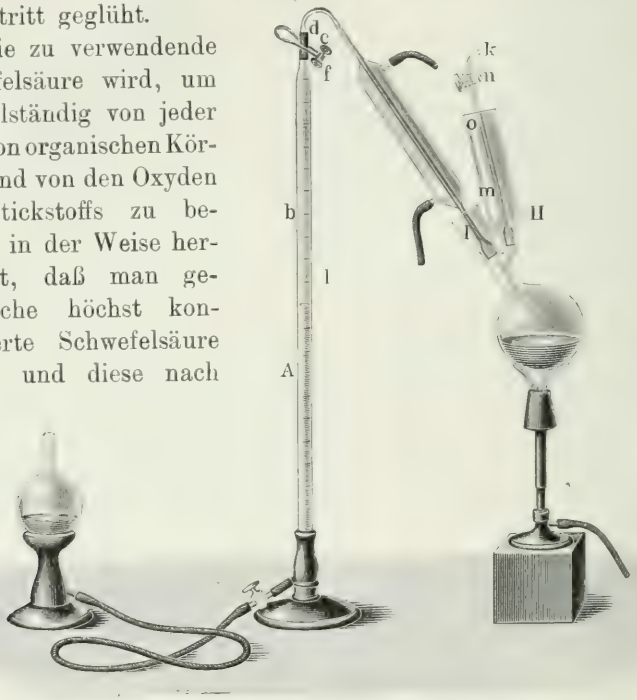
Zur Entwickelung des Fluorsiliciums verwendet man den Gasentbindungsapparat Fig. 139 II, indem man denselben mit einer mit Quecksilber gefüllten einfachen Gasbürette, in welche man etwas konzentrierte Schwefelsäure gebracht hat, in der aus Fig. 139

[1]) Walther, Hempel und W. Scheffler, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **20**, 1 (1897).

ersichtlichen Weise verbindet. Die Bürette ist in diesem Fall besser mit einer Niveaukugel zu versehen und so einzurichten, daß sie an ihrem Fuß mit einem Glashahn geschlossen werden kann.

Zur Entwickelung des Fluorsiliciums wird die Substanz mit dem 15 fachen Gewicht von der zu erwartenden Menge Fluor fein gepulverten Quarzes gemengt. Zur Entfernung jeder Spur von organischer Substanz wird der Quarz vorher längere Zeit in einer Muffel unter lebhaftem Luftzutritt geglüht.

Fig. 139.



Die zu verwendende Schwefelsäure wird, um sie vollständig von jeder Spur von organischen Körpern und von den Oxyden des Stickstoffs zu befreien, in der Weise hergestellt, daß man gewöhnliche höchst konzentrierte Schwefelsäure nimmt und diese nach Zumischen von etwa 5 g Schwefelblumen auf $^2{}_3$ ihres Volumens eindampft.

Zur Ausführung eines Versuches trocknet man den Zersetzungskolben II sorgfältig, dann bringt man mittels eines langen Wägeröhrchens die zu untersuchende Substanz und die entsprechende Menge Quarzpulver hinein und mischt diese durch Umschwenken möglichst innig; hierauf wird der Zersetzungskolben mittels der Kapillare *d* und eines guten trockenen Stückes Gummischlauch mit der mit Quecksilber gefüllten Gasbürette I verbunden.

Der Gummischlauch wird mit Ligaturen von ganz dünnem Eisendraht versehen.

In die Gasbürette ist vor dem Versuche etwa 0,25 ccm ganz konzentrierte Schwefelsäure gebracht worden, um mit Sicherheit eine Zersetzung des Fluorsiliciums, welche durch Wasser hervorgerufen werden könnte, zu vermeiden.

In die Glocke bei *l* und *m* gießt man konzentrierte Schwefelsäure.

Hierauf evakuiert man mittels einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe durch die Kapillare *k* den Entwickelungskolben II und läßt dann durch Heben des Ventilrohres *o* Schwefelsäure in den Kolben treten. Durch gehöriges Umschwenken bringt man die Schwefelsäure in innige Berührung mit dem Gemisch von Quarz und Substanz und erhitzt hierauf bis zum vollständigen Sieden der Schwefelsäure, was man ungefähr $^1/_4$ Stunde lang fortsetzt.

Es hat sich gezeigt, daß nur ein längeres Erhitzen zum Sieden erst die völlige Zersetzung des auftretenden Schaumes und sein Verschwinden veranlaßt und dadurch erst eine quantitative Verflüchtigung des Fluors als Fluorsilicium möglich ist. Die Schaumbildung setzt schon bei niedriger Temperatur ein und verhindert das Entweichen des Fluorsiliciums. Sobald nun die Masse im Kolben schaumig zu werden beginnt, muß das Erhitzen mit größter Sorgfalt vorgenommen werden, denn der voluminöse Schaum weicht vor den Säuredämpfen zurück und kann sich in dem Kühler ansetzen, wodurch er der Einwirkung der Schwefelsäure entzogen wird. Daher ist es von großer Wichtigkeit, das Zersetzungskölbchen nicht zu weit mit Säure zu füllen, damit das schäumende Reaktionsgemisch noch genügend Platz darin hat. Durch öfteres Umschütteln muß der Schaum in der Flüssigkeit verteilt werden, wodurch sowohl das Entweichen des Fluorsiliciums begünstigt, als auch das plötzliche Stoßen und Aufschäumen gemildert wird. Ist nach längerem Kochen der Schaum vollständig verschwunden, so unterbricht man das Erhitzen.

Da ein mit höchst konzentrierter Schwefelsäure gefüllter Apparat beim Springen sehr unangenehme Brandwunden veranlassen kann, so versäume man nicht, die Augen mit einer Brille zu schützen.

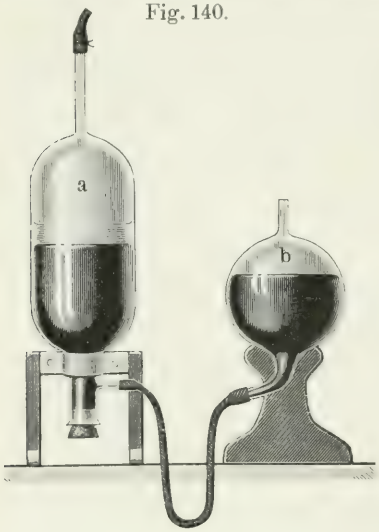
Hierauf unterbricht man das Erhitzen und verdrängt mittels konzentrierter Schwefelsäure, die man vorsichtig durch das Heben

des Ventilrohres *o* eintreten läßt, das entwickelte Gas vollständig in die Bürette.

Man löst dann den Zersetzungskolben von der Bürette und bestimmt das Gesamtvolumen der entwickelten Gase.

Hierauf wird die Bürette mittels einer Kapillare in der gewöhnlichen Weise mit einer einfachen Quecksilberabsorptionspipette (Fig. 136), verbunden, in welcher sich 5 ccm Wasser befinden, dann das Gas übergeführt und fünf Minuten lang mit dem Wasser geschüttelt. — Dann führt man das Gas in die Bürette zurück und bestimmt die Volumenverminderung.

Fig. 140.



Hierauf bringt man das verbliebene Gas in eine mit Kalilauge gefüllte Pipette zur Absorption der Kohlensäure und führt es wieder zurück in die Gasbürette. Nach der Bestimmung des Volumens bringt man den Gasrest nochmals über das Wasser, welches zur Absorption des Fluorsiliciums gedient hatte, und schüttelt dasselbe drei Minuten lang, worauf man es zurück in die Bürette führt und das verbliebene Volumen an der Skala abliest. Hierauf bringt man das Gas nochmals in die Ätzkalipipette und bestimmt dadurch die kleine Quantität Kohlensäure, die von dem Fluorsilicium bei der ersten Absorption von dem Wasser aufgenommen wurde.

Da sich alle Operationen mit großer Schnelligkeit ausführen lassen, so ist es leicht möglich, in Zeit von zwei Stunden eine Fluorbestimmung durchzuführen.

Handelt es sich um eine gleichzeitige Bestimmung von Cl neben CO_2 und F, in welchem Fall das Cl mit dem F vom Wasser absorbiert ist, so läßt man den größten Teil des Quecksilbers aus der Pipette in die Niveaukugel laufen, schließt den Gummischlauch zwischen beiden mit einem Quetschhahn und entleert die Pipette in einen kleinen Scheidetrichter, um das Quecksilber von der Absorptionsflüssigkeit zu trennen. Die Flüssigkeit wird

in einer Platinschale mit reinster chlorfreier Natronlauge in Gegenwart von Phenolphtalein schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad eingedampft. Die Abscheidung der Kieselsäure geschieht nach Berzelius-Rose durch Eindampfen mit überschüssiger ammoniakalischer Lösung von Zinkhydroxyd und Erhitzen im Trockenschrank auf 110°. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und das unlösliche Zinksilikat und das ausgeschiedene Zinkoxyd abfiltriert. Hierauf wird das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Wenn man aus dem Gewicht des Chlorsilbers das Volumen des Salzsäuregases berechnet und dieses von dem gefundenen Gesamtgasvolumen abzieht, so ergibt sich die Menge des Fluorsiliciums und daraus die des Fluors.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Methode diene nachfolgende Analyse:

2,156 g Versuchssubstanz ergaben 3,56 ccm Fluorsilicium, während die Theorie 3,45 ccm erforderte.

Analyse von Zähnen.

Da direkte Versuche zeigten, daß sowohl Fluorcalcium als Fluornatrium beim Erhitzen auf etwa 1000° erheblich verdampfen:

1,495 g Fluorcalcium verloren nach 15 Minuten andauerndem Glühen bei 1000° 0,019 g, bei Rotglut 0,0005 g,

4,367 g Fluornatrium verloren bei 1000° 0,104 g, bei Rotglut 0,00075 g

so wurde zunächst untersucht, ob es möglich sei, Zähne ohne Verlust an Fluor zu veraschen. Zu diesem Zweck wurden die fein gepulverten Zähne in einem Elementarofen mit Sauerstoff verbrannt. Dabei war der Versuch so angeordnet, daß sich vor der Schicht der Zahnmasse eine 5 cm lange Rolle eines dichtmaschigen Platindrahtnetzes befand und hierauf eine etwa 10 cm lange Schicht von erbsengroßen Stücken von Marmor folgte. Die Marmorstücke wurden während der Verbrennung auf etwa 100° erhitzt, sie sollten dazu dienen, etwa verdampftes Fluorcalcium oder Fluornatrium zurückzuhalten. Nachdem der Teil der Röhre, wo sich das Platindrahtnetz befand, zu heller Rotglut erhitzt war, wurde die Zahnsubstanz in einem langsamen Strom von Sauerstoff nach und nach erhitzt. Alle organische Substanz verbrannte so vollständig, der vorgelegte Marmor zeigte jedoch nach Beendigung der Versuche keine Spur von Fluor.

Die Veraschung von Zähnen gelingt im Elementarrohr mit Sauerstoff leicht, wenn man nur dafür sorgt, daß dieselben vorher gut zerkleinert werden und das Pulver in ganz dünner Schicht im Rohr liegt.

Da es höchst wichtig ist, daß Körper, die organische Substanzen enthalten, wenn der Fluorgehalt bestimmt werden soll, ganz vollständig verascht sind, da die geringste Spur von zurückgebliebener Kohle beim Kochen mit Schwefelsäure zur Bildung von schwefliger Säure Veranlassung geben würde, die dann mit dem gebildeten Fluorsilicium vom Wasser aufgenommen wird, so halten wir die Veraschung in der Elementarröhre im Sauerstoffstrom für sehr zweckmäßig. Zu den nachfolgenden Analysen sind die Zähne in der beschriebenen Weise verascht worden.

Das Cl ist nicht vom F getrennt worden.

Pferdezähne.

Analyse I.

2,332 g Zahnasche ergaben nach dem Schütteln mit Wasser 2,05 ccm Volumenverminderung, in der Ätzkalipipette 16,12 ccm Kohlensäure, durch Schütteln des Gasrestes mit dem Wasser, welches zur Absorption von SiF_4 gedient hatte, erhielt man eine Volumenvermehrung von 0,95 ccm, wovon 0,65 ccm mit Ätzkali absorbiert waren, hieraus ergibt sich 2,05 — 0,65 = 1,4 ccm SiF_4, entsprechend 0,2 Proz. F.

Analyse II.

2,274 g Zahnasche ergaben mit Wasser 3,2 ccm Volumenverminderung, nach Abzug der vom Wasser absorbierten Kohlensäure 2,6 ccm SiF_4, entsprechend 0,39 Proz. F. Die ursprünglich im Gasgemisch enthaltene Kohlensäure betrug 15 ccm.

Analyse III.

2,419 g Zahnasche, vom Wasser absorbiert, ergaben nach Abzug der CO_2 2,2 ccm SiF_4, entsprechend 0,31 Proz. F. Die ursprünglich im Gasgemisch enthaltene Kohlensäure betrug 15,9 ccm.

Menschenzähne.

Es wurden untersucht zwei Stück kranke und vier Stück gesunde Zähne; zu jeder Analyse wurden zwei Zähne verwendet, welche gesondert verascht wurden. Die Resultate waren die nachfolgenden:

Menschenzähne	Angewendete Menge der Zahnasche in Gramm	Gefundenes $SiF_4 + CO_2$	CO_2	CO_2, welche vom Wasser aufgenommen war	SiF_4 in Cubikcentimeter	F in Gramm	Prozente an F in der Zahnasche
Krank	1,793	5,65	4,65	—	1,0	0,0034	0,19
Gesund	1,434	7,2	5,8	0,4	1,4	0,0047	0,33
Gesund	0,831	5,1	3,5	—	1,6	0,0054	0,52

Analysen von O. Renner. Das Chlor ist neben dem Fluor bestimmt worden.

Analysen von Menschenzähnen.

Menschenzähne	I gesund	II gesund	III gesund	IV gesund	V gesund	VI krank
Angewandte Menge der Zahnasche in g	1,7390	3,2879	4,5777	3,5109	3,1337	3,8762
Reduziertes Gasvolumen von $HCl + SiF_4$ in ccm	1,80	3,31	5,57	3,58	3,26	3,07
Gefundene Menge AgCl in g .	0,0089	0,0145	0,0225	0,0184	0,0142	0,0128
HCl in ccm	1,38	2,25	3,49	2,85	2,20	1,99
SiF_4 in ccm	0,42	1,06	2,08	0,73	1,06	1,08
Prozente an Fluor	0,08	0,11	0,16	0,07	0,12	0,09
Prozente an Chlor	0,13	0,11	0,12	0,13	0,11	0,08

Analysen von Zahnwurzeln.

In derselben Weise wurden die Wurzeln von Zähnen untersucht. Den analytischen Befund geben folgende Zahlen wieder:

	Analyse I	Analyse II
Angewandte Menge der Asche in g	3,9391	3,6090
Reduziertes Gasvolumen von $HCl + SiF_4$ in ccm	1,68	1,28
Gefundene Menge AgCl in g	0,0041	0,0032
HCl in ccm	0,64	0,49
SiF_4 in ccm	1,04	0,79
Prozente an Fluor	0,09	0,08
Prozente an Chlor	0,03	0,02

Untersuchung von Rinderknochen.

Vorbereitung der Knochen. Die gut gereinigten Knochen wurden in einem eisernen Tiegel verkohlt und darauf in einer Kugelmühle zu feinstem Pulver zermahlen. Die Asche wurde im Sauerstoffstrom im Platintiegel bei Rotglut weißgebrannt, behielt aber eine schwach gelbliche Farbe, wohl von Eisen aus dem Tiegel oder der Kugelmühle herrührend. Der Glühverlust der verkohlten Knochen bis zum Weißbrennen betrug 12,4 bzw. 12,5 Proz.

	Analyse I	Analyse II
Angewandte Menge der Rinderknochenasche in g	3,5150	6,7421
Reduziertes Gasvolumen von $SiF_4 + HCl$ in ccm	1,91	2,77
Gefundene Menge AgCl in g	0,0037	0,0054
HCl in ccm	0,57	0,84
SiF_4 in ccm	1,34	1,93
Prozente an Fluor	0,13	0,10
Prozente an Chlor	0,03	0,02

Neunter Abschnitt.

Analyse des Salpeters und der Salpetersäureester (Nitroglycerin, Schießbaumwolle usw.).

Walter Crum[1]) hat gefunden, daß die in Schwefelsäure gelösten Säuren des Stickstoffs (salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Salpetersäure) beim Schütteln mit Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu Stickoxydgas reduziert werden. John Watts und Georg Lunge[2]) haben diese Methode weiter ausgearbeitet. Letzterer hat dafür einen Apparat konstruiert, welchem er den Namen Nitrometer gegeben hat. Der Verfasser dieses hat die Reaktion zuerst[3]) zur Zersetzung der Salpetersäureester, speziell zur Bestimmung des Nitroglyzeringehaltes im Dynamit angewendet. Lunge hat die Bedingungen festgestellt, unter welchen es möglich ist, die Analyse des Salpeters in gleicher Weise vorzunehmen.

Im nachstehenden ist ein Apparat (Fig. 141) beschrieben, welcher mit Leichtigkeit die Ausführung der erwähnten Analysen gestattet.

Der Apparat besteht aus einem Entwickelungsgefäß c, der Niveaukugel e und der Gasbürette a, b. Das Entwickelungsgefäß hat unten ein seitliches Ansatzrohr x, oben einen Glashahn i. Es ist mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen, welcher durch eine metallene Sicherheitsvorrichtung n vor dem Herausfahren, veranlaßt durch den Druck des Quecksilbers, geschützt ist. In der einen Bohrung steckt der lange Stiel des Wägerohres k, in der anderen ein Knierohr l, welches mittels eines Gummischlauches m das Entwickelungsgefäß mit der Niveaukugel e verbindet. An der Kugel e befindet sich ein Hahn o.

---

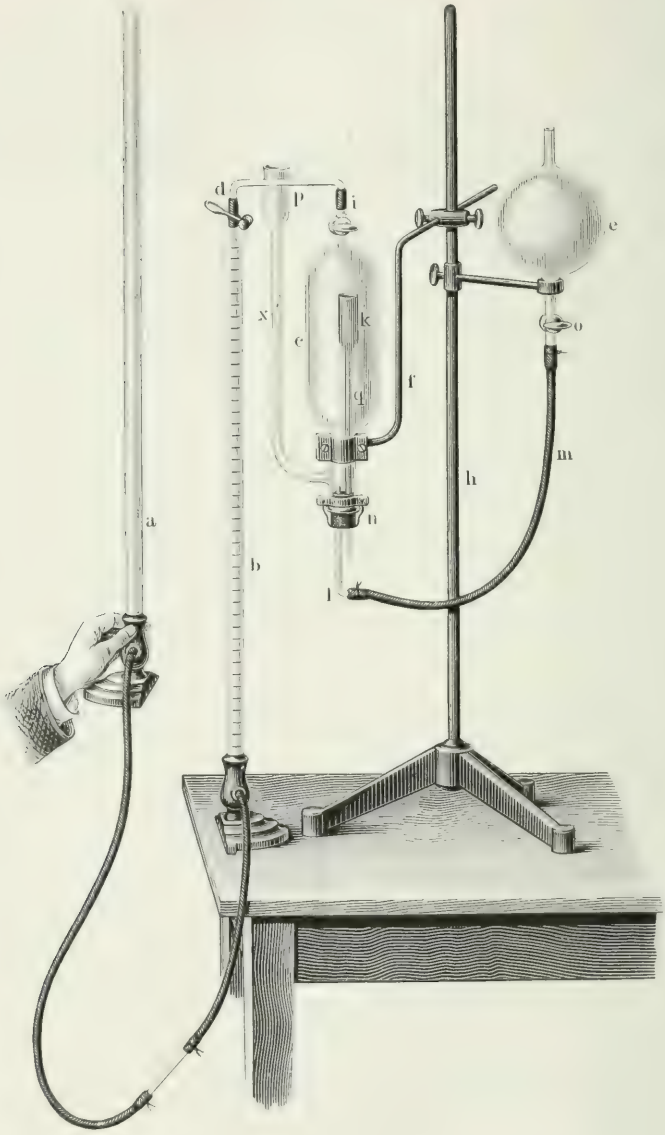
[1]) Chemical News **37**, 45.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin **11**, 436.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **20**, 82.

Um mit diesem Apparat die Wertbestimmung eines Dynamits oder anderen Salpetersäureesters vorzunehmen, füllt man zunächst die Kugel *e*, während der Hahn *o* geschlossen ist, vollständig mit

Fig. 141.



Quecksilber, hierauf steckt man das Röhrchen *k*, in welches die zu untersuchende Substanz vorher eingewogen sein muß, in den Gummistopfen und setzt den Apparat in der aus Fig. 141 ersichtlichen Weise zusammen; die Gasbürette wird jedoch zunächst nicht damit verbunden. Durch Öffnen der Hähne *o* und *i* und entsprechendes Heben der Kugel *e* wird das Entwickelungsgefäß *c* vollständig mit Quecksilber gefüllt und dann der Hahn *i* geschlossen. Gießt man hierauf in den Rohransatz *x* die zur Zersetzung nötige Schwefelsäure, so kann man leicht durch Senken der Kugel *e* dieselbe in das Entwickelungsgefäß einsaugen. Durch Schließen des Hahnes *o* kann man jeden Augenblick das Einströmen der Schwefelsäure unterbrechen und so mit der größten Leichtigkeit den Übertritt der Luft vermeiden.

Man stellt hierauf in dem Apparat durch Heben der Kugel *e* und Öffnen des Hahnes *o* den Atmosphärendruck her und schüttelt so lange, bis bei geschlossenem Hahn *o* nach erneutem Schütteln in *x* kein Steigen des Quecksilbers mehr zu beobachten ist. Bleibt zwischen zwei Schütteloperationen der Quecksilberspiegel bei geschlossenem Hahn *o* in *x* in gleicher Höhe stehen, so ist die Reaktion beendet. Es ist zweckmäßig, das Röhrchen *k*, welches zur Aufnahme der Substanz dient, nur eben so tief zu wählen, als es nötig ist, damit dieselbe darin Platz hat; es ist darum vorteilhaft, Röhrchen von verschiedener Größe zur Hand zu haben, welche dem mehr oder weniger großen Volumen der Untersuchungsobjekte entsprechen.

Ist die Gasentwickelung beendet, so verbindet man die mit Quecksilber gefüllte und vorher mit ganz wenig Wasser befeuchtete Bürette mit dem Entwickelungsgefäß und führt das Stickoxyd durch Öffnen der Hähne *o*, *i* und *d* und Heben der Kugel *e* in die Bürette über. Unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes wird dann das Gasvolumen in bekannter Weise gemessen und berechnet.

Um den Apparat zu reinigen, läßt man zunächst das Quecksilber möglichst vollständig in die Kugel *e* zurücktreten, schließt den Hahn *o*, öffnet hierauf den Gummistopfen des Entwickelungsgefäßes und taucht es in ein untergestelltes großes Becherglas mit Wasser, um das zurückgebliebene Quecksilber von der Schwefelsäure zu trennen und nicht verloren gehen zu lassen. Nach dem Trocknen des Wägeröhrchens *k* ist der Apparat zu einem neuen

Versuch bereit. Hat man nur eine Erwärmung der Gasbürette durch die Hände vermieden, so kann man die Messung nach sehr kurzem Stehen vornehmen. Die Ablesungen sind natürlich vollständig scharfe, da in die Gasbürette keine Schwefelsäure kommen darf.

Will man das gewonnene Stickoxydgas auf seine Reinheit prüfen, so führt man dasselbe in eine doppelte Gaspipette mit Eisenoxydulsalzlösung, zur Bestimmung der Kohlensäure in eine Gaspipette mit Ätznatron.

Der analytische Absorptionswert einer gesättigten Lösung von Eisenchlorür ist 14, der einer Eisenvitriollösung 3 bis $4^1{}_4$.

Will man Salpeter in dem oben beschriebenen Apparat analysieren, so muß man ihn vorher in ganz wenig Wasser lösen.

E. B. Hagen hat den Apparat sehr oft zur Analyse der Schießbaumwolle angewendet und dafür ein Verfahren ersonnen, welches mit großer Schärfe und Leichtigkeit zu arbeiten gestattet.

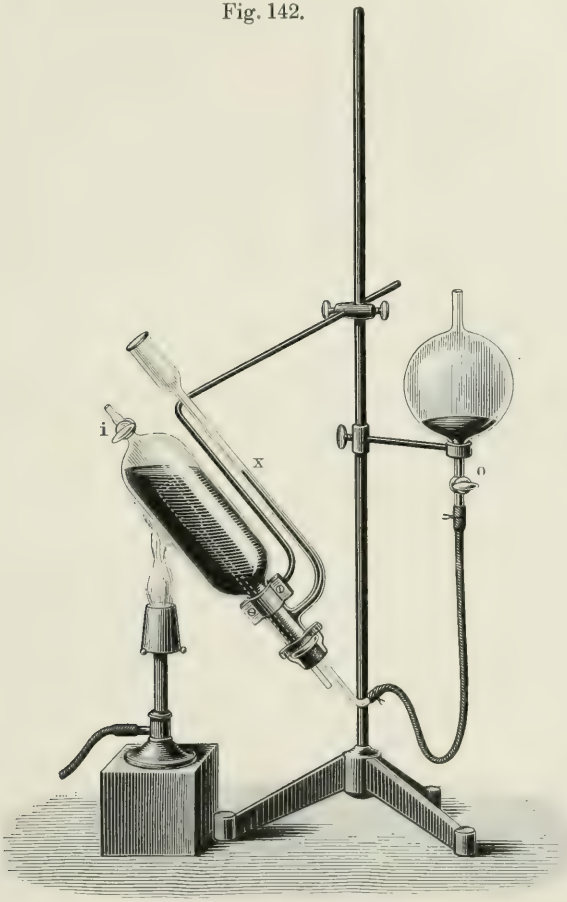
Hagen feuchtet das Entwickelungsgefäß *c* absichtlich an, wenn es nicht an sich von einer vorhergehenden Operation noch naß sein sollte, bringt dann die gewogene, vorher mit einem Messer oder einer Raspel (gepreßte Schießbaumwolle) zerkleinerte Schießbaumwolle in den umgekehrt gestellten Apparat ein und setzt den Apparat zusammen. Die Schießbaumwolle klebt dann an den Wänden des Gefäßes durch die Feuchtigkeit an. Das Entwickelungsgefäß wird hierauf vorsichtig etwas schief gestellt, wie es Fig. 142 zeigt, und das Quecksilber eingelassen, so daß die Luft bis auf wenige Kubikzentimeter verdrängt ist. Hierauf schließt man den Hahn *o* und schüttelt. Dies hat den Erfolg, daß das sonst sehr schwer mit Wasser zu durchtränkende Pulver sofort damit durchtränkt wird, worauf man die Luft aus dem Apparat mit Quecksilber völlig verdrängt.

Nach dem Einlassen der konzentrierten Schwefelsäure wird zunächst drei Minuten geschüttelt und hierauf, nachdem die Schießbaumwolle sich in der Schwefelsäure gelöst hat, wird der Apparat direkt mit einem Bunsenbrenner (Fig. 142) erhitzt und solange geschüttelt, als noch Gasentwickelung erfolgt.

Dann wird das entwickelte Stickoxydgas in der vorher beschriebenen Weise gemessen. Da manche Schießbaumwollen kohlensauren Kalk enthalten, so ist auf etwa frei gewordene Kohlensäure Rücksicht zu nehmen.

Es ist besonders hervorzuheben, daß man nicht zu viel Schwefelsäure anwenden darf; 15 ccm wird in allen Fällen genügen. Wegen der Löslichkeit des Stickoxydgases in Schwefelsäure muß man, je nach der Menge derselben, eine Korrektion mit in Rechnung

Fig. 142.



bringen. Für 15 ccm Schwefelsäure ist 0,21 ccm als in Lösung gegangen anzunehmen. Der Vorteil des oben beschriebenen Apparates liegt in der großen Schnelligkeit, mit welcher gearbeitet werden kann. Braucht man nur die Vorsicht, daß man die Bürette an einem Ort von gleichmäßiger Temperatur stehen hat, und bringt man nur zum Überfüllen das Entwickelungsgefäß neben die Bürette,

so vermag man in einer Stunde mit Leichtigkeit zwei Analysen zu machen, da man die Ablesung des Gasvolumens dann nach längstens zehn Minuten ausführen kann.

Manche organische Salpetersäureester lösen sich äußerst schwer in Schwefelsäure und entwickeln beim Erwärmen durch Oxydation durch die Schwefelsäure CO_2 und SO_2; man analysiert dieselben besser in dem in Fig. 139 abgebildeten Apparat und oxydiert sie nach dem Vorschlag von Berl und Jurrissen[1]) vor der Reduktion mit Quecksilber mit Chromsäure und Schwefelsäure. Zu diesem Zweck wird der Apparat zuerst mit einer Wasserluftpumpe durch die Kapillare *k* luftleer gemacht, dann läßt man aus einer Kohlensäureflasche oder einem Kippschen Apparat Kohlensäure in den Apparat und wiederholt diese Operation dreimal, wodurch der Apparat sich mit chemisch reiner Kohlensäure anfüllt. Nachdem man wieder evakuiert hat, läßt man durch den Trichter auf die in dem Kolben befindliche Substanz bei leicht zersetzlichen Körpern 15 bis 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure, bei schwer zersetzlichen Körpern und bei Verbindungen, die den Stickstoff als Nitrogruppe enthalten, eine Mischung von Schwefelsäure und Chromsäure und bringt nach der Lösung 1 bis 2 ccm Quecksilber hinzu, schüttelt und treibt nach vollendeter Zersetzung die gesamten Gase durch Eingießen einer durch Auskochen luftfrei gemachten, kalt gesättigten Natriumsulfatlösung in die mit Quecksilber gefüllte, mit einem Tropfen Wasser versehene Bürette über. Man absorbiert dann in einer mit Quecksilber und 10 ccm 25 proz. Natronlauge versehenen Pipette (Fig. 36) die Kohlensäure. Noch konzentriertere Laugen reagieren mit Stickoxydgas unter Bildung von Stickoxydul. Die Kohlensäure wird absorbiert, das Stickoxyd gemessen. Eine Korrektur für die Löslichkeit in der Schwefelsäure ist nicht nötig. Bei Anwendung von 25 proz. Kalilauge muß man für je 10 ccm derselben 0,04 ccm Stickoxyd zum abgelesenen Volumen hinzu addieren. Will man mit Chromsäure arbeiten, so saugt man 20 bis 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure ein und läßt dann 4 bis 5 ccm gesättigte wässerige Chromsäurelösung zutreten. Durch vorsichtiges Erwärmen (Schutzbrille) und schwaches Bewegen des Kolbens wird die organische Substanz zu Kohlendioxyd und der

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 241.

als Nitrogruppenstickstoff vorhandene Stickstoff in einen Oxydationsstoff umgewandelt, der beim nachfolgenden Schütteln mit Quecksilber zu Stickoxyd reduziert wird. Die Manipulation ist gefahrlos und in wenigen Minuten beendet. Man kühlt nunmehr ab, verdrängt die Chromsäurelösung im Trichter durch einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure, läßt noch 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 2 bis 3 ccm Quecksilber zu und bewirkt durch intensives Schütteln die Reduktion der Chromschwefelsäure zu Chromoxydverbindungen, der Stickstoffsäuren zu Stickoxyd. Es wird dann, wie oben beschrieben, in die Bürette übergeführt. Da sich bei der Oxydation mit Chromsäure immer etwas Kohlenoxydgas bildet, so absorbiert man das Stickoxydgas mit Ferrosulfatlösung und berechnet seinen Gehalt aus dem so gefundenen Wert.

1 ccm trockenes Stickoxyd von 0° und 760 mm entspricht:

0,000 62 g N	0,003 79 g $NaNO_3$
0,001 34 „ NO	0,003 80 „ KNO_2
0,001 69 „ N_2O_3	0,004 51 „ KNO_3
0,002 05 „ N_2O_4	0,003 38 „ Nitroglycerin
0,002 41 „ N_2O_5	0,003 30 „ Trinitrotoluol
0,002 81 „ HNO_3	0,003 41 „ Pikrinsäure
0,003 08 „ $NaNO_2$	0,004 06 „ Dinitrotoluol

Gelatinierte Zellulose und Nitrokörper lassen sich mit Chromsäure und Schwefelsäure gut analysieren, während der als Amid- und Imidverbindung vorhandene Stickstoff sich nicht als Stickoxydgas entwickelt. Man kann also das Verfahren zum Nachweis der Nitrogruppe benutzen.

Zehnter Abschnitt.

Über die gleichzeitige volumetrische Bestimmung des Stickstoffs neben Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Elementaranalyse organischer Körper.

Führt man die Verbrennung stickstoffhaltiger Körper nicht, entsprechend den Methoden von Dumas oder Bunsen, in einer mit Kohlensäure oder Wasserstoff erfüllten Röhre aus, sondern im vollkommenen Vakuum, so ist es möglich — vorausgesetzt, daß man nach der Verbrennung die Röhre wieder völlig entleert und die Verbrennungsprodukte auffängt — Kohlensäure und Wasser zu wägen, den Stickstoff zu messen.

Die im nachfolgenden beschriebene Methode erfordert hiernach in der Hauptsache, außer dem zur Elementaranalyse dienenden Ofen und einer mit der zu analysierenden Substanz, Kupferoxyd und metallischem Kupfer gefüllten Röhre, Absorptionsapparate für Kohlensäure und Wasser, eine Luftpumpe und ein graduiertes Rohr zum Messen des Stickstoffs.

Die von Professor Töpler konstruierte Quecksilberpumpe[1]), welche weder Hähne, noch Ventile, noch schädlichen Raum besitzt, ist für den fraglichen Zweck besonders geeignet.

Die Luftpumpe ist kombiniert aus drei Barometern, von denen zwei als Ventile wirken, während das dritte, analog der Geisslerschen Pumpe, in eine dickwandige Kugel ausläuft, welche zur Erzeugung der Luftleere dient. Die Einrichtung ist aus Fig. 143 ersichtlich.

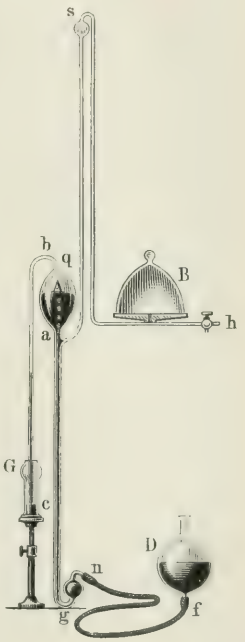
In dem Schema bedeutet ya ein weites Glasrohr, welches in die Glaskugel A endigt und vermittelst eines weiten Kautschukschlauches nf mit dem unteren Hals der geräumigen, doppel-

[1]) Dingl. polyt. Journ. **163**, 426 (1862).

halsigen Flasche D verbunden ist. Vom oberen Teil der Glaskugel A führt ein abwärts gekrümmtes, enges Rohr qbc zum Gefäß G. Die Länge des letztgenannten Rohres betrage vom höchsten Punkt b bis zum offenen Ende c etwas mehr als die größte Barometerhöhe des Ortes.

Dicht unter der Kugel A mündet bei a in das weite Rohr ag das aufwärts gekrümmte Rohr as, dessen höchster Punkt s reichlich um die Barometerhöhe über dem höchsten Punkt des Rohres qbc erhaben ist. Bei s krümmt sich das Rohr as wieder nach unten und steht mit dem Rezipienten B in fortwährender Verbindung. Das ganze Röhrensystem von g bis s kann ohne Schwierigkeiten von einem Glasarbeiter im Zusammenhang hergestellt werden; es ist auf einem passenden Holzgestell befestigt, an welchem sich zugleich in verschiedener Höhe Etagen befinden, um das Quecksilbergefäß D beliebig hoch aufstellen zu können.

Fig. 143.



Ist D mit Quecksilber gefüllt und hat man auch G mit so viel Quecksilber versehen, daß das Ende des Rohres bc etwa 1 cm unter dem Spiegel eintaucht, so ist der Apparat zum Gebrauch hergerichtet.

Der Gebrauch des Apparates macht eine Unterscheidung in zwei voneinander getrennte Manipulationen nötig.

1. Hebt man D bis zur Höhe der Kugel A empor, so wird in dieser die Luft durch Quecksilber verdrängt und entweicht in rasch aufeinander folgenden Blasen durch das Quecksilber in G. Man läßt das Quecksilber in A durch entsprechendes Heben von D bis zum Punkt q emporsteigen. Entweichen bei c keine Luftblasen mehr, so wird D in die tiefste Stellung gebracht, wie sie in Fig. 143 veranschaulicht ist. Während das Quecksilber in A rasch sinkt, treten aus a Luftblasen und steigen in A empor. Ist das Quecksilber in ag bis unter den Punkt a gesunken, so hat sich die Luft in B auf den Raum $A + B$ ausgedehnt. — Gleichzeitig ist das Quecksilber des Gefäßes G, welches die äußere Luft

absperrt, langsam im Rohr bc bis zu einer Höhe emporgestiegen, welche der Spannungsdifferenz entspricht. Durch abermaliges Emporheben von D kann man die aus B nach A übergetretene Luftmenge bei c hinausdrängen, während die Mündung a durch das nach A steigende Quecksilber abgesperrt wird. Die Spannung in A wächst; daher fällt das Quecksilber in bc rasch, während dasselbe in as über das Niveau in A emporsteigt. Es ist, wie leicht einzusehen, die Summe der beiden Quecksilbersäulen in den seitlichen Barometerröhren in jedem Augenblick gleich der Spannungsdifferenz zwischen der verdünnten Luft in B und der Atmosphäre.

Nachdem der Quecksilberspiegel in A wieder bei q angelangt ist, wiederholt man die einfache Manipulation des Auf- und Niederstellens mit dem Gefäß D, bis keine oder doch nur unbedeutende Luftblasen entweichen. Der Apparat läßt sich somit mit der Kolbenluftpumpe vergleichen, wenn man das Barometer Ag mit dem beweglichen Gefäß D als Stiefel, das Quecksilber als den Kolben und die beiden Barometer bc und as als die Ventile betrachtet.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren bleibt bc nach dem Kolbenzuge mit Luft gefüllt, und zwar hat dieselbe die Spannung von einer Atmosphäre, vermehrt um die bei c zu überwindende kleine Quecksilberhöhe. Diese Luftmenge, die sich in A beim Sinken des Quecksilbers wieder ausdehnt, stellt also gewissermaßen den schädlichen Raum der Luftpumpe dar.

2. Durch eine einfache Modifikation des Verfahrens läßt sich, wenn die Verdünnung in B schon weit genug fortgeschritten ist, auch der schädliche Raum entleeren. Man hat das Gefäß D nur am Ende eines jeden Kolbenhubes so weit emporzuheben, daß das Quecksilber von q über b nach G überzufließen beginnt. Das Rohr bc, falls seine Dimensionen richtig gewählt sind, füllt sich fast augenblicklich mit Quecksilber, während die Luft vollständig bei c hinausgedrängt wird. Bringt man hierauf das Gefäß D rasch in seine tiefste Stellung, so entsteht über dem Quecksilber in A eine Toricellische Leere, mit welcher der Rezipient in Verbindung gesetzt wird, sobald der Spiegel in A bis unter den Punkt a gesunken ist. Es ist klar, daß durch entsprechende Wiederholung des letzteren Verfahrens auch in B die Verdünnung bis zu jeder beliebigen Grenze gebracht werden kann. Bei den

ersten nach dieser Manier ausgeführten Kolbenzügen sieht man in A von a aus wieder Luftblasen emporsteigen. Bei fortgesetztem Pumpen nimmt dies jedoch bald ein Ende. Alsdann behält die Quecksilbersäule in bc während des ganzen Kolbenzuges die volle Barometerhöhe und nur in dem Augenblick, in welchem die Öffnung a frei wird, erkennt man an einer momentanen Zuckung der Quecksilberkuppe in bc, daß in der Tat noch eine geringe Luftmenge aus B nach A übertritt. Diese Zuckung wird immer schwächer und zuletzt unsichtbar.

Durch das wiederholte Überfließen bei b würde das Quecksilber in D allmählich abnehmen und dadurch dem weiteren Auspumpen sehr bald eine Grenze setzen, falls man das Quecksilber nicht wieder aus G nach D zurückschafft. Allein glücklicherweise erspart der Apparat dem Experimentierenden diese Mühe.

Ist nämlich das Rohr bc nur um weniges länger, als der Barometerstand beträgt, und ist in G das Niveau durch das Überfließen etwas gestiegen, so wird die Niveaudifferenz bis b sehr bald kleiner als die Barometerhöhe. Da nun im letzten Stadium des Auspumpens in A zu Anfang eines jeden Kolbenzuges eine Toricellische Leere entsteht, so fließt das nach G zu viel übergeflossene Quecksilber ganz von selbst wieder nach A zurück und in kurzer Zeit ist das Niveau in G wieder um die Barometerhöhe unter b gesunken.

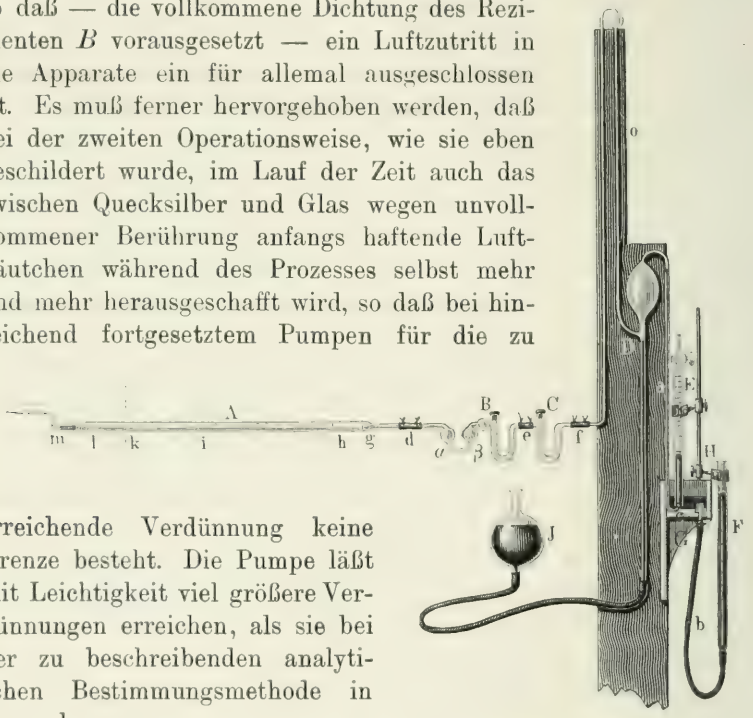
Soll die Luft aus bc vollständig verdrängt werden, so muß der Quecksilberstrahl eine zusammenhängende, das Rohr vollständig ausfüllende Säule bilden. Man erreicht dies ohne alle Schwierigkeiten, indem man den inneren Rohrdurchmesser nicht über 2 bis 3 mm wählt und beim Biegen des Rohres zu starke Krümmungen, namentlich Einschnürungen, vermeidet. Auch ist es gut, wenn sich das Rohr bei q konisch in die Kugel A erweitert.

Es ist zu bemerken, daß nach vollendetem Auspumpen in den Rezipienten erst dann Luft gelassen werden darf, nachdem die Flasche D in die tiefste Stellung gebracht worden ist, das Quecksilber also in ag unter dem Punkt a steht, da sonst die von h durch B und s eindringende Luft das etwa über a befindliche Quecksilber mit solcher Heftigkeit in den leeren Raum A schleudert, daß die Kugel leicht Gefahr läuft, zertrümmert zu werden.

Es ist zweckmäßig, die Luftpumpe an den Punkten *a* und *n* mittels weiter Metallfassungen, die man mit Gips ausgießt, zu befestigen, die übrigen Teile aber nur durch nicht zu enge Metallbänder zu stützen, so daß der verschiedenen Ausdehnung von Holz und Glas möglichst Rechnung getragen ist.

Es ist aus der Beschreibung klar, daß bei dieser Luftpumpe alle Fehlerquellen, welche Hahnschliffe und Schmiermittel immer mit sich bringen, vollständig vermieden sind, so daß — die vollkommene Dichtung des Rezipienten *B* vorausgesetzt — ein Luftzutritt in die Apparate ein für allemal ausgeschlossen ist. Es muß ferner hervorgehoben werden, daß bei der zweiten Operationsweise, wie sie eben geschildert wurde, im Lauf der Zeit auch das zwischen Quecksilber und Glas wegen unvollkommener Berührung anfangs haftende Lufthäutchen während des Prozesses selbst mehr und mehr herausgeschafft wird, so daß bei hinreichend fortgesetztem Pumpen für die zu erreichende Verdünnung keine Grenze besteht. Die Pumpe läßt mit Leichtigkeit viel größere Verdünnungen erreichen, als sie bei der zu beschreibenden analytischen Bestimmungsmethode in Frage kommen.

Fig. 144.



Um nun mittels der oben beschriebenen Luftpumpe die gleichzeitige elementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auszuführen, habe ich den hierzu nötigen Apparaten die aus Fig. 144 ersichtliche Anordnung und der Luftpumpe eine etwas abgeänderte Einrichtung gegeben.

In der schematischen Zeichnung bedeutet *A* eine enge Verbrennungsröhre, welche an der einen Seite zu einem Bajonett, an der anderen zu einem engen Röhrchen ausgezogen ist, — *B*

ein Chlorcalciumrohr, an dessen vorderem Teil ein kleiner Kugelapparat zur Aufnahme einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angeblasen ist, — *C* ein Natronkalkrohr, — *D* die Luftpumpe, deren Überlaufrohr *a* bei *c* in der kleinen Quecksilberwanne *G* so umgebogen ist, daß ein graduiertes Rohr *E* darüber gestellt werden kann, so daß die durch die Luftpumpe fortgeführten Gase in dasselbe austreten müssen. Das Überlaufrohr ist bei *c* in einer Vertiefung der Wanne durch Eingießen von geschmolzenem Siegellack befestigt. *F* ist ein in der Schraubenklemme *H* vertikal verschiebbares Rohr, welches durch einen mit Leinwandeinlage versehenen Gummischlauch *b* mit der Quecksilberwanne kommuniziert.

Bei *d*, *e* und *f* sind die Apparate mittels neuer schwarzer Gummischlauchstücke, die mit Drahtligaturen versehen sind, verbunden.

Die zur Elementaranalyse bestimmte Röhre wird für die Verbrennung vorbereitet, indem man sie bei *g* zu einem etwa 7 cm langen dünnen Röhrchen auszieht, über einer freien Flamme gut trocknet und bei *g* mit einem Pfropfen von ausgeglühtem, langfaserigem Asbest versieht. (Kurzfaseriger Asbest wird leicht beim Auspumpen in das Chlorcalciumrohr übergerissen.)

Man füllt die Röhre von *g* bis *h* mit einer 5 bis 8 cm langen Schicht Kupferpulver, von *h* bis *i*, je nach der Natur der zu verbrennenden Substanz, mit einer 10 bis 14 cm langen Schicht körnigen Kupferoxyds, von *i* bis *k* mit dem Gemisch von Kupferoxyd und Substanz, von *k* bis *l* mit reinem Kupferoxyd, bringt bei *l* einen Pfropf frisch ausgeglühten Asbestes an und schiebt ein kleines Platinschiffchen mit etwa 0,5 g chlorsaurem Kali ein. Hierauf zieht man die Röhre bei *m* über der Glasbläserlampe zu einem Bajonett aus, so daß der Zwischenraum von *l* bis *m* möglichst klein bleibt, ungefähr 5 cm beträgt.

Kupferpulver und Kupferoxyd werden fest in der Röhre aufeinander geschichtet, ein Kanal wird nicht freigelassen, damit die Verbrennungsgase gezwungen sind, sich im vollen Querschnitt des Rohres zu bewegen.

Das Kupferpulver wird bereitet, indem man grobkörniges, ausgesiebtes Kupferoxyd in einer engen Verbrennungsröhre bei schwacher Rotglut mit Wasserstoff reduziert, das reduzierte Kupfer in einem Strom von Stickstoff ausglüht und erkalten läßt. Man

erreicht dies in einfachster Weise, indem man nach der Reduktion, während die Röhre noch glüht (es ist sogar zweckmäßig, die Temperatur hierbei etwas zu steigern), sofort 1 bis $1^1/_2$ Liter getrockneter Luft darüber leitet. Der Sauerstoff der Luft oxydiert hierbei das dem Eintritt derselben zunächst liegende Kupfer in einer Schichtlänge von noch nicht 5 cm. Hat man eine Schicht von etwa 15 cm Kupferoxyd reduziert, so erhält man für eine Analyse hinlänglich genug metallisches Kupferpulver, welches im reinen Stickstoff ausgeglüht ist; man läßt dasselbe im langsamen Luftstrom erkalten und erhält dabei den dem Eintritt der Luft zugewandten Röhrenteil etwas länger im Glühen. — Der zur Reduktion verwendete Wasserstoff muß durch Waschen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali von Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Kohlenwasserstoffen befreit sein.

Das so dargestellte Kupferpulver hält, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugte, keine Spur von Wasserstoff mehr zurück; es hat herrlichsten Metallglanz. (Die von Schrötter und Lautemann nachgewiesene Bildung von Kohlenstoff aus der Kohlensäure, welche zurückgehaltener Wasserstoff veranlaßt, tritt nicht ein; bei der Verbrennung des Kupferpulvers zu Kupferoxyd wird kein Wasser gebildet.)

Das so bereitete Kupferpulver ist schon bei ganz schwacher Rotglut ein unvergleichliches Reduktionsmittel. Eine dichte Schicht von 5 bis 8 cm Länge vermag selbst im Vakuum mit vollständigster Sicherheit das bei der Verbrennung der am stärksten nitrierten Verbindungen freiwerdende Stickoxydgas vollständig zu zerlegen, was in der Luftleere mit den gebräuchlichen Kupferspiralen nicht möglich ist.

Das Kupferoxyd siebe man in Korngröße von $1^1{}_2$ bis 3 mm aus. Man bereitet es auf die gewöhnliche Weise, glüht es vor dem Gebrauch frisch aus und läßt es in einem birnenförmigen, gut verschließbaren Glaskolben mit engem Hals erkalten.

Ist die zu verbrennende Substanz ein fester Körper, so wird sie aus einem Wägeröhrchen in die Verbrennungsröhre geschüttet und mittels eines Mischungsdrahtes mit dem Kupferoxyd gemengt.

Um Flüssigkeiten mit jedem beliebigen Siedepunkt verbrennen zu können, bläst man aus einer dünnen Glasröhre Kugeln mit zwei kapillaren Ansatzröhren (Fig. 145), saugt mit dem Mund von *c* aus in *b* etwas einer geschmolzenen Metallegierung von 10 Tln.

Woodschem Metall (50 Tle. Wismut, 10 Tle. Kadmium, 27 Tle. Blei und $13^1/_2$ Tle. Zinn) mit 2 bis 3 Tln. Quecksilber. Eine derartige Legierung erstarrt in der Kapillare sofort, ohne dieselbe zu zersprengen, zu einem glänzenden, fest anliegenden Metallfaden. Der Schmelzpunkt dieser Legierung ist noch wesentlich niedriger als der des Woodschen Metalles, derselbe liegt zwischen 50 bis 60° C (Woodsches Metall allein zersprengt beim Erstarren die Glaswandungen.)

Von der so vorgerichteten Glaskugel schneidet man das Rohrende *c* bei *d* ab, kneipt mittels einer Zange soviel von dem mit Metall erfüllten Kapillarfaden ab, daß der kleine abschließende Metallzylinder 1 bis 2 mm lang ist und füllt dieselbe von *d* aus (Fig. 146) auf die gewöhnliche Art — durch Erwärmen und Erkalten — mit der zu untersuchenden Flüssigkeit an. Hierauf schmilzt man den Kapillarfaden *e* bei *d* zu.

Fig. 145.

Eine derartig doppelt geschwänzte Glaskugel gestattet nun das Evakuieren der Verbrennungsröhre, ohne daß während dieser Operation von der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas verdampfen kann, und ermöglicht ein beliebiges, sicheres Öffnen der Kugel durch gelindes Erwärmen des die Legierung enthaltenden Endes der Kapillare.

Fig. 146.

Bei sehr leicht flüchtigen Substanzen macht man diese Kapillare 10 bis 12 cm lang, so daß durch dieses Erwärmen die Flüssigkeit in der Kugel nicht zum Sieden kommt.

Ich habe auf diese Weise mit Leichtigkeit Salpeteräther analysieren können und kann diese Art des Verschlusses auch für die Dampfdichtebestimmung und die gewöhnliche Analyse empfehlen.

Bei der Dampfdichtebestimmung kann die Verunreinigung des Quecksilbers durch die Metalle der Woodschen Legierung vernachlässigt werden, da der ganze Metallpfropf nur 2 bis 3 mg wiegt. Bei der Verbrennung setzt sich das Quecksilber, insofern man nur nicht unnötig hoch erhitzt, in dem Asbestpfropfen am Ende der Verbrennungsröhre fest.

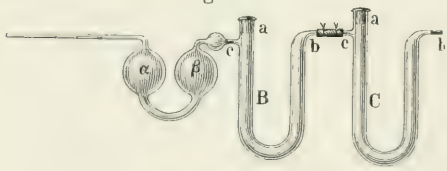
Zum Einbringen des chlorsauren Kalis dient ein kleines, aus einem Stück Platinblech zusammengebogenes Schiffchen von ungefähr 3 cm Länge. Das chlorsaure Kali mißt man zweckmäßig in einem kleinen, an der einen Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen ab, an welchem man sich mit einem Feilstrich den Raum, welchen 0,5 g des fein gepulverten Salzes einnehmen, angemerkt hat.

Das chlorsaure Kali wird im Platinschiffchen bis zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erstarren noch heiß sofort in die Verbrennungsröhre eingeführt.

Das Bajonett der Verbrennungsröhre muß zu einer äußerst feinen Spitze ausgezogen sein, die sich innerhalb eines übergeschobenen Gummischlauches leicht abbrechen läßt.

Die Absorptionsapparate *B* und *C* (Fig. 144 und 147) sind gut mit ausgesiebtem Chlorcalcium und Natronkalk von $1^1/_2$ bis 3 mm Korngröße zu füllen, bei *a* mit einem Kork zu verschließen und sorgfältig zu versiegeln; kleine Luftblasen im Siegellacküberzug entfernt man mit einem heißen Glasstab. Bei *b* und *c* (Fig. 147) stopft man ein wenig Baumwolle fest ein. Diese festen Wattepfropfen sind ausreichend porös, bieten aber den Vorteil, daß die Verbrennungsgase einen so starken Widerstand finden, daß ein zu schnelles Durchstreifen durch die Apparate, was Veranlassung zu einer unzureichenden Absorption werden könnte, unmöglich wird. Man wähle die Absorptionsapparate ganz klein — 20 ccm Raum genügt für den U-förmigen Teil vollständig — und erneuere zu jedem Versuch den Inhalt des Natronkalkrohres und die wenigen Tropfen Schwefelsäure im Wasserabsorptionsapparat. Das Chlorcalcium kann man wiederholt benutzen.

Fig. 147.

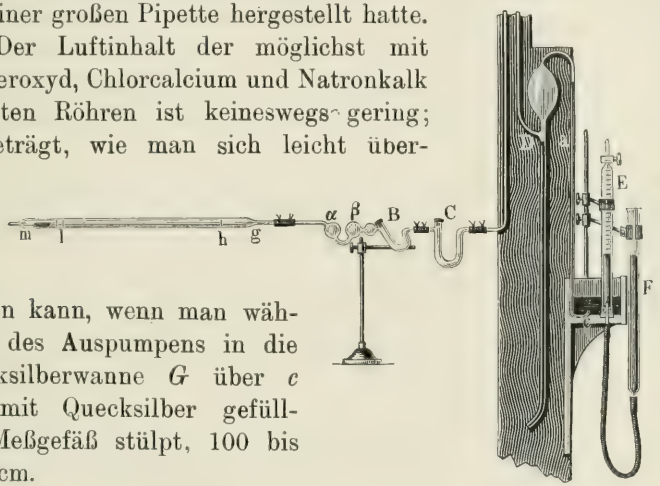


Nachdem die Apparate in der oben beschriebenen Weise vorgerichtet, die Absorptionsröhren gewogen und sorgfältig verbunden sind, beginnt man die Verbrennung, indem man zunächst durch Unterstellen eines Halters das Chlorcalciumrohr *B* in der aus Fig. 148 ersichtlichen Weise in horizontale Lage bringt. Die darin befindliche Schwefelsäure fließt hierdurch in die Kugeln *α* und *β*, so daß die Luft der Verbrennungsröhre direkt mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Hierauf pumpt man den Apparat

vorsichtig leer. Ist der Inhalt der Verbrennungsröhre und der Absorptionsapparate im Vergleich zu der Luftpumpenkugel klein, so kann man schon beim zweiten Hub die Luft durch das Überlaufrohr *a* völlig übertreiben und das Quecksilber zum Überfließen bringen.

Es wird zweckmäßig sein, die Luftpumpenkugel etwa 500 ccm groß zu wählen, obgleich unter Aufwand von etwas mehr Zeit auch mit einer kleinen Kugel der Zweck vollständig erreicht werden kann. Ich bediente mich zu meinen Versuchen einer Luftpumpe von 150 ccm Kugelinhalt, die ich mir aus einer großen Pipette hergestellt hatte.

Fig. 148.



Der Luftinhalt der möglichst mit Kupferoxyd, Chlorcalcium und Natronkalk erfüllten Röhren ist keineswegs gering; er beträgt, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man während des Auspumpens in die Quecksilberwanne *G* über *c* ein mit Quecksilber gefülltes Meßgefäß stülpt, 100 bis 150 ccm.

Hat man die Luft in den Apparaten so weit verdünnt, daß durch *a* nur noch ganz kleine Luftblasen entweichen, so bringt man die Verbrennungsröhre bei *l* zum Glühen und entwickelt hierauf durch Erhitzen den Sauerstoff des chlorsauren Kalis. Der Sauerstoff verdrängt die die Apparate erfüllende Luft und streift die auf der großen Oberfläche der pulverförmigen Körper verdichtete Gashaut ab, die, wie vielfache Versuche lehrten, keineswegs vernachlässigt werden darf. Hierauf pumpt man die Apparate nochmals leer und erhitzt, sobald nur noch ganz kleine Gasblasen übergetrieben werden, das Kupferpulver zwischen *g* und *h* zum Glühen. Da sich das metallische Kupfer mit dem die Röhre erfüllenden Sauerstoff verbindet, so erreicht man nun beim ferneren Evakuieren in ganz kurzer Zeit einen Punkt, wo nur noch verschwindend kleine Gasbläschen aus *a* entweichen. Die Apparate

sind dann von genügender Leere, der noch darin enthaltene Rest von Sauerstoff übt keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate der Analyse.

Nach dem Evakuieren wird das Chlorcalciumrohr senkrecht gestellt und, wie gebräuchlich, die Substanz zur Verbrennung gebracht. Es ist zweckmäßig, die Verbrennungsröhre auf eine aus mehreren Stücken bestehende Rinne zu lagern und mit kleinen Blechschirmen die Zufuhr der Wärme zu regulieren. Erhitzt man nur bis zur dunklen Rotglut, was zur vollständigen Verbrennung genügt, so können die Röhren wiederholt benutzt werden.

Man beurteilt den Gang der Verbrennung nach der Stärke der Bewegung, welche der Gasstrom in der Schwefelsäure des Chlorcalciumrohres verursacht, und nach der durch die Absorption der Kohlensäure veranlaßten Erwärmung des Natronkalkrohres; dasselbe darf höchstens bis zur Hälfte warm werden.

Da im luftverdünnten Raum sehr kleine Gasmengen einen großen Raum einnehmen, so ist die Bewegung der Schwefelsäure anfangs eine stürmische. Es ist darum sehr zweckmäßig, wenn auch nicht nötig, bei nicht explosiven Körpern während der eigentlichen Verbrennung das Ende *c* des Überlaufrohres *a* zu verschließen und die Quecksilberflasche *J* (Fig. 144) in die Höhe der Luftpumpenkugel zu bringen. Die Luftpumpe füllt sich dann natürlich mit Quecksilber, so daß innerhalb der Verbrennungsröhre und der Absorptionsapparate in kürzester Zeit durch die entwickelten Gase ein gewisser Druck entsteht, den man an dem Stande der Quecksilbersäule in der Röhre *o* beurteilen und durch Senken oder Heben des Quecksilbergefäßes regulieren kann.

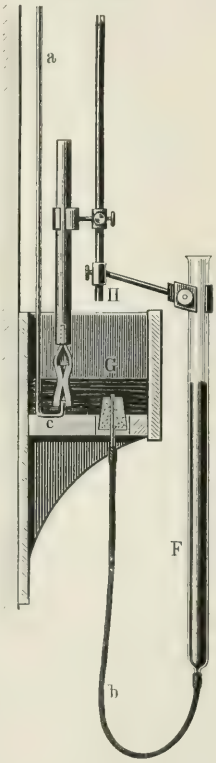
Als Verschluß des Rohrendes bei *c* bedient man sich zweckmäßig nach dem Vorgang Bunsens einer mit Gummi ausgefütterten, konischen Glasröhre[1]), welche an der einen Seite zugeschmolzen und mit Siegellack in einen Holzstab eingekittet ist. Preßt man diesen Verschluß mittels einer Klemme, wie aus Fig. 149 ersichtlich, auf die Mündung der Röhre *a*, so findet vollständiger Schluß statt.

Nach der Verbrennung entfernt man den Verschluß und stellt das in der Nähe des Hahnes immer mit einem Tropfen Wasser befeuchtete, mit Quecksilber gefüllte graduierte Rohr *E* darüber.

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., 1877, S. 161.

Zum bequemen Füllen des graduierten Rohres dient die bewegliche Röhre *F*, welche durch den Gummischlauch *b* mit der Quecksilberwanne kommuniziert. In den Boden der Quecksilberwanne ist, wie aus Fig. 145 ersichtlich, ein einfach durchbohrter Gummistopfen, welcher gut in das graduierte Rohr paßt, mit Siegellack eingekittet. Der Gummischlauch *b* ist an einem in dem Stopfen steckenden Glasrohr befestigt.

Fig. 149.



Klemmt man das graduierte Rohr über dem Gummistopfen fest, so kann man es durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Rohres *F* leicht füllen. Man kann ferner, indem man den Röhren *E* und *F* die aus Fig. 148 ersichtliche Stellung gibt, ein im Meßrohr eingeschlossenes Gas, zur Vermeidung der Reduktionsrechnung, unter den Druck der Atmosphäre bringen und messen.

Derartige, etwa 75 bis 100 ccm fassende graduierte Röhren mit Hahn sind mit großem Vorteil auch bei der Dumasschen Stickstoff- und der Schulzeschen Salpetersäurebestimmung zum Auffangen der Gase zu verwenden, da man sie sehr leicht durch Aufsaugen der Natronlauge füllen kann und so des lästigen Umkehrens der Meßröhren überhoben ist. — Der die Röhre und Absorptionsapparate erfüllende Stickstoff wird nun nach der Verbrennung in das graduierte Rohr übergepumpt. Man evakuiert so lange, bis nur noch verschwindend kleine Bläschen hinübergeführt werden können. Es veranlaßt keinen Fehler, wenn nachträglich, an der periodisch wiederkehrenden Bewegung des Schwefelsäurefadens im Chlorcalciumrohr, noch eine Gasbewegung bemerkbar ist, da für die Analyse zu vernachlässigende geringe Quantitäten von Gas im luftleeren Raum dies noch bewirken. Es ist zweckmäßig, langsam zu evakuieren, da die Gase eine gewisse Zeit brauchen, um sich durch die Kapillarräume der Asbest- und Wattepfropfen zu bewegen.

Ist das Evakuieren beendigt, so wird die Röhre *E* in die Stellung der Fig. 148 gebracht und innerhalb eines dünnen Gummi-

schlauches, der in der Mitte mit einem Schraubenquetschhahn abgeklemmt ist, die Spitze des Bajonettes abgebrochen. Dann leitet man, um etwa ausgeschiedenen Kohlenstoff nachträglich zu verbrennen, getrockneten Sauerstoff durch die Röhre, bis das metallische Kupfer sich zu oxydieren beginnt, und verdrängt die gebildete Kohlensäure und den Sauerstoff durch die Luft, wobei man durch Heben oder Senken des Quecksilbergefäßes der Luftpumpe den Gasstrom beliebig regulieren kann.

Hierauf werden die Apparate auseinandergenommen und, nachdem sie die Temperatur des Wägeraumes angenommen haben, gewogen. Der Stickstoff wird gemessen, sein Gewicht unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes, der Temperatur und des Barometerstandes berechnet.

Die Methode erfordert zur Ausführung etwa dieselbe Zeit wie die Dumassche Stickstoffbestimmung; sie ist von besonderem Werte für die Analyse explosiver Verbindungen, weil der veränderte Druck einen anderen Siedepunkt bedingt. So kann be-

Beleganalysen.

Analyse des Anilins.

	Gefunden			Berechnet
	I. Proz.	II. Proz.	III. Proz.	Proz.
Kohlenstoff	77,3	77,9	77,4	77,4
Wasserstoff	7,6	7,8	8,8 [1])	7,5
Stickstoff	14,8	15,0	14,9	15,0
An Substanz verwendet	0,2689 g	0,1154 g	0,1989 g	—

Analyse der Pikrinsäure.

	Gefunden			Berechnet
	I. Proz.	II. Proz.	III. Proz.	Proz.
Kohlenstoff	31,3	31,7	31,1	31,4
Wasserstoff	2,4 [1])	1,6	1,5	1,3
Stickstoff	17,9	18,3	18,1	18,3
An Substanz verwendet	0,1785 g	0,164 g	0,3333 g	—

[1]) Es war Asbest in das Chlorcalciumrohr geführt worden.

Analyse des Nitroglycerins.

	Gefunden				Berechnet
	I. Proz.	II. Proz.	III. Proz.	IV. Proz.	Proz.
Kohlenstoff	15,6	15,7	15,7	16,3	15,8
Wasserstoff	2,6	2,9	2,4	2,3	2,2
Stickstoff	18,5	18,8	18,9	18,7	18,5
An Substanz verwendet .	1,144 g	0,210 g	0,2803 g	0,3620 g	—

kanntlich das Nitroglycerin im luftleeren Raum verbrannt und destilliert werden, ohne daß Explosion erfolgt, nicht aber bei gewöhnlichem Atmosphärendruck.

Vorausgesetzt, daß man nur beim Evakuieren die Verdünnung vor und nach der Analyse bis zu derselben Grenze treibt, so müssen die Gasreste, welche in der Röhre bleiben, in beiden Fällen gleich groß sein; es werden keine Fehler für die Analyse daraus erwachsen, wenn diese restierenden Gase innerhalb gewisser Grenzen gleiche Zusammensetzung haben. Da nun aber anfangs die Verbrennungsröhre mit Luft erfüllt ist, nach der Verbrennung mit einem Gasgemisch von Wasserdampf, Kohlensäure und Stickstoff, in welchem, in weitaus der Mehrzahl der Fälle, der Stickstoffgehalt ein sehr geringer ist, so würde die Stickstoffbestimmung zu hoch ausfallen, falls man nicht, wie oben beschrieben, Sauerstoff in der Röhre entwickelt, da beim anfänglichen Evakuieren ein gewisser an Stickstoff reicher Luftrest bleibt, welchen die bei der Verbrennung entwickelten Gase verdrängen, während nach der Verbrennung ein Gasgemisch mit geringem Stickstoffgehalt restiert. Abgesehen davon, daß man bekanntlich durch Erfüllen eines Raumes mit dem absorbierbaren Gas und darauf folgende Absorption desselben die größten Gasverdünnungen herstellen kann, die überhaupt erreichbar sind, so gleichen sich, wenn man, wie beschrieben, Sauerstoff entwickelt, da dieser nicht aus der Röhre entweichen kann, vielmehr vom metallischen Kupfer zurückgehalten wird, die Fehler, welche die unvollständige Leere veranlassen könnte, aus.

Was speziell die Analyse des Nitroglycerins anbelangt, so kann man, da das bei der Verbrennung desselben sich bildende Gasgemisch von Wasserdampf, Kohlensäure und Stickstoff sehr

reich an letzterem ist, die Entwickelung von Sauerstoff weglassen, wenn man die Verbrennung in einer ganz kurzen, etwa 20 cm langen Röhre vornimmt. Man kann ferner, da das Nitroglycerin auch im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich verdampft, dasselbe in einem Schiffchen abwägen und direkt mit Kupferoxyd mischen. Man beschickt die Verbrennungsröhre mit einer etwa 6 cm langen Schicht Kupferpulver und einer ebenso langen von Kupferoxyd, führt das Schiffchen ein, füllt die Röhre mit Kupferoxyd an und zieht sie zu einem Bajonett aus. Die Röhre wird möglichst luftleer gepumpt und vom metallischen Kupfer aus langsam zum Glühen erhitzt, im übrigen verfährt man wie oben beschrieben.

Bei 290 mm Druck innerhalb der Verbrennungsröhre verbrannte das Nitroglycerin bei meinen Analysen noch ohne Explosion.

Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen.

Der Verfasser hat mit Markert[1]) eine Methode ausgearbeitet, den Sauerstoff in organischen Körpern zu bestimmen, die darauf beruht, daß dieselben in einem stehenden Porzellanrohr, welches mit einer Nickeldrahtwickelung auf 1000 bis 1100° erhitzt wird, sich mit stark ausgeglühter Holzkohle so zerlegen, daß aller Sauerstoff als Kohlenoxyd und Kohlensäure entweicht. Mittels Stickstoff werden die entstehenden Gase, die eine gewisse Menge Methan enthalten, aus der Röhre geführt und über Wasser in einem Apparat, in dem sie von oben eintreten, aufgefangen und auf Kohlensäure und Kohlenoxyd durch Absorption mit Natronlauge und Kupferchlorür untersucht. Die Gase enthalten stets etwas Kohlenoxyd, was durch Reduktion aus der Porzellanmasse durch Kohle entstanden ist. Es entwickelt sich auf diese Weise etwa 0,0019 g CO pro Stunde.

[1]) Über eine neue Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Körpern. Dissertation der Technischen Hochschule zu Dresden 1904.

Elfter Abschnitt.

Über eine kalorimetrische Methode zur Bestimmung des Heizwertes der Brennmaterialien.

Anläßlich einer umfangreichen Untersuchung über die Wirkung der zur rauchfreien Verbrennung der Kohlen konstruierten Feuereinrichtungen ist der Verfasser in die Lage gekommen, sich eingehend mit der kalorimetrischen Bestimmung des Heizwertes der Brennmaterialien zu beschäftigen. Es wurde anfänglich versucht, mit dem von F. Fischer konstruierten Kalorimeter zu arbeiten, dabei aber bald erkannt, daß unter den gegebenen Verhältnissen die Bestimmungen mit diesem Apparat nicht ausführbar waren. Bei den in Frage kommenden Untersuchungen waren die Kohlen in Form eines ganz feinen Pulvers gegeben, wie es bei der Entnahme einer Mittelprobe aus einer großen Quantität schließlich erhalten wird.

Trotz sehr vielfach abgeänderter Versuche war es unmöglich, die Kohle so zu verbrennen, daß außer der Asche nur gasförmige Produkte gebildet wurden, es entstand immer nebenbei etwas Teer. Es wurde vergeblich versucht, durch Formung des Kohlenstaubes in Stücke (wie es später beschrieben ist) und durch Zumischung von indifferenten Substanzen, wie Kieselgur, eine Verbrennung ohne die geringste Teerbildung zu erreichen. Von dem Gesichtspunkt ausgehend, daß eine Methode, welche von Haus aus eine vollständige Verbrennung gestattet, den unbedingten Vorzug vor allen anderen haben müßte, hat der Verfasser die Berthelotsche[1]) einer genauen experimentellen Prüfung unterworfen und gefunden, daß es in der Tat gelingt, unter Hochdruck Kohle mit einem Überschuß von Sauerstoff direkt zu Asche, Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zu verbrennen.

[1]) Compt. rend. **91**, 188.

Zu diesem Zweck wurde die Verbrennung in einer Autoklave vorgenommen, welche so eingerichtet war, daß man in dieselbe ein Becherglas einstellen konnte. Im übrigen wurde, wie später ausführlich beschrieben ist, verfahren.

Die Verbrennungsprodukte wurden dann nacheinander durch ein Chlorcalciumrohr, einen Liebigschen Kaliapparat mit Kaliröhrchen, eine glühende Röhre mit Kupferoxyd und dann wieder durch ein Chlorcalciumrohr und einen Liebigschen Kaliapparat mit Kaliröhren geleitet.

In allen Fällen zeigte sich im Becherglas im Inneren der Autoklave keine Spur von Teerbildung, die Kohle war vollständig verbrannt, die Asche zu einer glasigen Schlacke zusammengeschmolzen. Zum Versuch diente eine sächsische Steinkohle.

1. 0,5 g Kohle bei einem Druck von 6 kg pro Quadratzentimeter in einer Autoklave von 300 ccm Inhalt verbrannt, ergab 0,0045 Kohlensäure und 0,013 Wasser aus den Produkten der unvollständigen Verbrennung.

2. 1 g Kohle bei einem Druck von 8 kg pro Quadratzentimeter in einer Autoklave von 300 ccm Inhalt verbrannt, ergab 0,105 g Kohlensäure und 0,0086 g Wasser aus den Produkten der unvollständigen Verbrennung.

3. 0,779 g Kohle bei einem Druck von 16 kg pro Quadratzentimeter in einer Autoklave von 260 ccm Inhalt verbrannt. Das Gewicht des letzten Kaliapparates ergab sich

vor dem Versuch zu 64,077 g,
nach „ „ „ 64,077 g.

4. 0,652 g Kohle bei einem Druck von 12 kg pro Quadratzentimeter in einer Autoklave von 260 ccm Inhalt verbrannt. Das Gewicht des letzten Kaliapparates ergab sich

vor dem Versuch zu 64,077 g,
nach „ „ „ 64,076 g.

5. 0,835 g Kohle bei einem Druck von 12 kg pro Quadratzentimeter in einer Autoklave von 260 ccm Inhalt verbrannt. Das Gewicht des letzten Kaliapparates ergab sich

vor dem Versuch zu 64,076 g,
nach „ „ „ 64,0775 g.

6. 0,9878 g Kohle bei einem Druck von 12 kg pro Quadratzentimeter in einer Autoklave von 260 ccm Inhalt verbrannt. Das Gewicht des letzten Kaliapparates ergab sich

vor dem Versuch zu 64,077 g,
nach „ „ „ 64,077 g.

Diese Versuche lehren, daß unter einem Druck von 12 kg pro Quadratzentimeter in einem Apparat von etwa $^1/_4$ Liter Inhalt 1 g Kohle in einer Atmosphäre von Sauerstoff vollständig verbrannt werden kann.

Wenn auch nicht abgeleugnet werden soll, daß das Hantieren mit einem Überdruck von mehreren Atmosphären gewisse Unbequemlichkeiten hat, so ist der Verfasser doch der Meinung, daß der große Vorteil, welcher darin liegt, daß einerseits die gesamten Verbrennungsprodukte im Kalorimeter bleiben und daher in einfachster Weise, ohne jede Rechnung, die erzeugte Wärme direkt gemessen werden kann und daß andererseits sofort vollständige Verbrennung erzielt wird, bedingt, daß man der Berthelotschen Methode den Vorzug vor allen anderen geben muß.

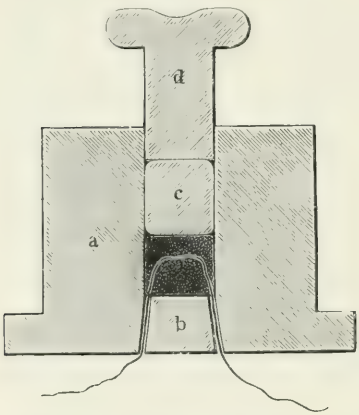
Es ist dem Verfasser nach vielfachen vergeblichen Versuchen gelungen, die Berthelotsche Methode so abzuändern, daß man mit Leichtigkeit staubförmige Kohlen zur Verbrennung bringen kann, und den Apparat so herzustellen, daß man mit Sicherheit mit einfachen Hilfsmitteln die Versuchsbedingungen erreicht.

Die Verbrennung wird in einem ähnlichen Apparat ausgeführt, wie er von Berthelot vorgeschlagen ist. Die Kohlen werden in einer Stahlform mittels einer gewöhnlichen Schraubenpresse zu festen Stücken geformt, elektrisch entzündet und bei einem Druck von 12 kg pro Quadratzentimeter (11,6 Atm.) verbrannt.

Da es sich bei technischen Fragen immer darum handelt, den Mittelwert einer großen Masse von Brennmaterial zu ermitteln, so ist natürlich die erste Bedingung zur Erzielung von richtigen Resultaten, daß man mit größter Sorgfalt eine Mittelprobe herstellt. Man verfährt am besten so, daß man eine ganze Wagenladung der Kohle zu einem flachen Haufen ausbreitet und dann mittels einer Schaufel eine Reihe von parallelen Streifen hindurchsticht. Die so gewonnenen Kohlen, welche mehrere Hektoliter ausmachen müssen, läßt man auf etwa Haselnußgröße mit einer gewöhnlichen Stampfe zerstoßen, schichtet dieselben wiederum

zu einem flachen Haufen und entnimmt etwa 5 kg von möglichst vielen Stellen der Masse. Die Kohle wird auf einer gewöhnlichen Krämerwage auf etwa 1 g genau gewogen und dann auf einem großen Bogen Papier so lange an der Luft liegen gelassen, bis die Differenz zwischen zwei nach einem Zeitraum von etwa sechs Stunden vorgenommenen Wägungen nicht mehr als 20 g beträgt. Die so ermittelte Wassermenge bezeichnet man als Grubenfeuchtigkeit Die lufttrocken gemachte Kohle wird dann in einer Kugelmühle staubfein gemahlen. Auf diese Weise erhält man eine Probe, welche in genügender Weise der mittleren Zusammensetzung des fraglichen Brennmateriales entspricht.

Fig. 150.



So bequem der staubförmige Zustand der Probe für alle anderen analytischen Arbeiten ist, so unangenehm ist er bei der kalorimetrischen Bestimmung. Versucht man Kohlenstaub auf einer Unterlage von Asbestpappe einfach im Sauerstoffstrom zu verbrennen, so erhält man neben gasförmigen Verbrennungsprodukten bei den stark bituminösen Kohlen immer Teer, in einzelnen Fällen wurde sogar Rußabscheidung beobachtet. Im Berthelotschen Apparat kann Kohlenstaub aber auch nicht ohne weiteres benutzt werden, da in demselben die Verbrennung in einem Korb aus Platindrahtnetz vorgenommen wird.

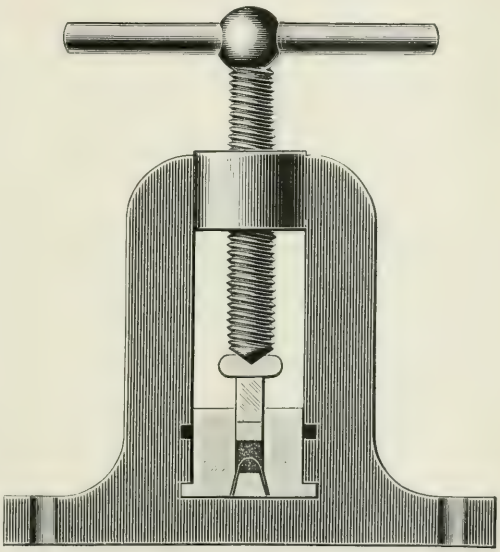
Dieser Übelstand kann in der einfachsten Weise beseitigt werden, indem man den Kohlenstaub durch starken Druck zu kleinen Zylindern formt, in welchen sich zum Zweck der Zündung ein kurzes Stück Zwirnsfaden befindet. Man bedient sich dazu der in Fig. 150 und Fig. 151 abgebildeten Einrichtung. Dieselbe besteht aus einer kleinen stählernen Form (Fig. 150), die aus einem viereckigen Stück Stahl gebildet ist, welches in einer kleinen Schraubenpresse (Fig. 151) in darin angebrachten Nuten eingeschoben werden kann.

Das Stahlstück hat eine zylindrische Bohrung, die sich unten konisch erweitert. In den konischen Teil paßt ein Bodenstück *b*,

das die Form eines abgestumpften Kegels hat. Die Mantelfläche desselben ist mit zwei sich gegenüberliegenden flachen Nuten versehen, in welche man den mit dem Brikett einzupressenden Zwirnfaden einlegt, wie es in der Figur angedeutet ist.

Über dieses Bodenstück, das man von unten in die Preßform hineindrückt, nachdem man ein etwa 10 cm langes Stück eines gewöhnlichen weißen Zwirnfadens in die Nuten gelegt hat, den man mit den Fingern festhält, schüttet man etwa 1,2 g der gepulverten Kohle, setzt den kleinen Stahlzylinder *c* darüber und den Stahlstempel *d* darauf. Sodann bringt man die Preßform in die Presse, wobei man darauf zu achten hat, daß der Zwirnfaden nicht aus den Nuten herausrutscht, weil er sonst leicht beim Pressen abgeschert wird. Das Abscheren kann mit Sicherheit vermieden werden, indem man die äußersten Enden des Fadens mit etwas Wachs anklebt. Da man die Enden des Fadens, welche mit dem Wachs in Berührung gekommen sind, nachträglich durch Abschneiden leicht entfernen kann, so entstehen hierdurch keinerlei Fehler bei der Verbrennung. Ein Stück des fraglichen Zwirnfadens von 100 mm Länge wiegt nur etwa 2,5 mg, so daß einfaches Abmessen des schließlich verwendeten Fadens völlig genügt, um dessen Masse genau zu bestimmen, wenn man nur vorgängig, durch Wägen eines längeren Stückes desselben, dessen Gewicht ein für allemal genau bestimmt hat.

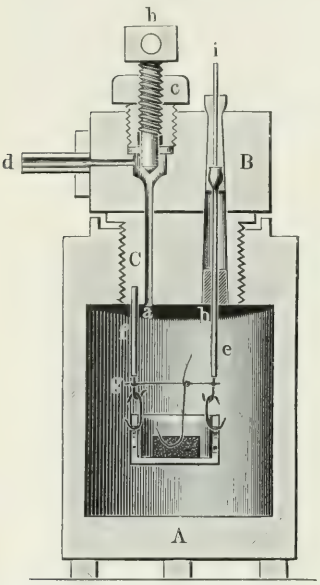
Fig. 151.



Hierauf wird die Kohle durch mäßiges Anziehen der Schraube der Presse zu einem Brikett geformt. Ist dies geschehen, so zieht man die Form aus den unteren Nuten der Presse und schiebt

sie, nachdem man die mit Wachs angeklebten Enden des Zwirnfadens mittels eines Messers losgelöst und die Schraubenspindel in die Höhe geschraubt hat, in die obere Nute der Presse. Erneutes Anziehen der Preßschraube bringt hierauf das gebildete Brikett zum Herausfallen aus der Form. Die Form wird nach der Benutzung gereinigt und stark geölt, der Überschuß des Öles mit etwas Fließpapier entfernt. Eine unwägbare Menge Öl lasse man jedoch absichtlich in der Form, da es die Herstellung von festen Briketts sehr erleichtert.

Fig. 152.



Das so gewonnene Brikett wird mit einem feinen Haarpinsel vom anhaftenden Kohlenstaub und nicht fest damit verbundenen Kohlenteilchen befreit und mit einem Messer so viel Kohle abgeschnitten, bis dasselbe etwa 1 g wiegt. Die so zur Verbrennung vorbereitete Kohlenprobe wird dann, auf einem bedeckten Uhrglas stehend, ganz genau gewogen.

Die Verbrennung erfolgt in einer Autoklave, deren Einrichtung aus Fig. 152 ersichtlich ist.

Die Autoklave ist durch Ausdrehen aus einem Stück weichsten Flußeisens hergestellt und im Inneren emailliert. Es ist unzweckmäßig, hierzu Stahl zu verwenden, da man auch aus Flußeisen mit Leichtigkeit Gefäße machen kann, die mehreren hundert Atmosphären Druck mit Leichtigkeit widerstehen und trotzdem nur 5 mm starke Wände haben. Weiches Flußeisen hat den Vorteil, daß daraus hergestellte Apparate im Fall eines Bruches nicht explodieren, sondern nur einfach aufreißen, so daß man bei dem Arbeiten mit dem Apparat nicht Gefahr läuft, selbst bei zu großer Beanspruchung, sich Verwundungen auszusetzen.

Die Autoklave besteht aus dem Gefäß *A* und dem Kopfstück *B*, welche vermittelst der starken Schraube *C* fest miteinander verbunden werden können, wobei als Dichtungsmittel Vulkanfiber oder Blei dient. Durch dieses Kopfstück führen zwei vertikale

Durchbohrungen *a* und *b*. Die erste derselben ist durch das Schraubenventil *c* gasdicht verschließbar. Als Dichtungsmaterial für die Stopfbüchse des Ventiles dient wiederum Vulkanfiber. Dicht über dem Ventilsitz führt eine horizontale Bohrung nach außen, die in den Rohrstutzen *d* ausmündet. In die zweite, nach unten schwach konische Durchbohrung *b* ist ein Metallstift *e* eingesetzt, der an einer Stelle etwas verdickt ist und durch einen Gummischlauch von 2,5 mm lichtem Durchmesser und 1 mm Wandstärke abgedichtet wird.

Das Einsetzen dieses Stiftes gelingt leicht in der Weise, daß man ein längeres Stück Gummischlauch durch die konische Bohrung vermittelst eines daran gebundenen Drahtes zieht und das untere Ende des Schlauches so weit über den Stift schiebt, daß es einige Zentimeter über die verdickte Stelle ragt. Faßt man dann den Schlauch an beiden Seiten und dehnt ihn stark aus, so kann man den Stift mit Leichtigkeit aus dem Schlauch so weit hineinschieben, daß die verdickte Stelle nach dem Loslassen des Schlauches zum ganz festen Aufsitzen kommt. Ist dies geschehen, so zieht man das untere Stück Schlauch etwas aus der Bohrung heraus und schneidet es mittels eines scharfen Messers ab. Es zieht sich dann der übrige Schlauch so tief in das Loch hinein, daß das Ende desselben etwa 10 bis 20 mm tief in demselben sitzt. Um den Schlauch völlig vor der Wirkung der Verbrennungsgase zu schützen, stopft man den zwischen dem Stift und dem Kopfstück verbleibenden ringförmigen Raum mit langfaserigem Asbest dicht aus.

Der isolierte Stift *e* sowie ein direkt am Kopfstück sitzender Eisenstift *f* tragen zwei etwa 1 mm starke Platindrähte, die miteinander dicht unter den Enden der Eisenstifte durch einen sehr dünnen Platindraht *g* verbunden sind. Die unteren Enden der beiden dicken Platindrähte sind hakenförmig gebogen, an die Häkchen hängt man ein kleines Körbchen aus Schamotte mittels zweier daran befestigter Platinösen.

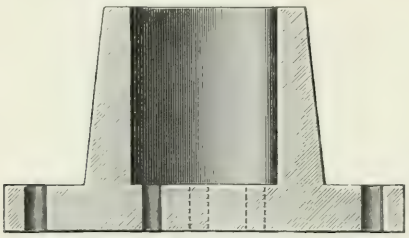
Zum Zweck der Entzündung der Kohle werden über dem Kopf des Ventilstiftes und über das obere Ende des isolierten Stiftes *e* bei *h* und *i* Hütchen aufgesetzt, an denen sich etwa 15 cm lange Messingstifte befinden. Der bei *i* aufgesetzte Stift steckt zweckmäßig in einem dünnen Gummischlauch, um ihn völlig zu isolieren. Diese Stifte werden mittels gewöhnlicher Schrauben-

klemmen und Drähte mit den Polen einer Bunsenschen Tauchbatterie verbunden.

Vor Benutzung der Bombe prüft man, während das Kopfstück nicht in das Verbrennungsgefäß eingeschraubt ist, wie weit man die Tauchbatterie einsenken muß, damit der dünne Platindraht g glüht, ohne zu schmelzen und geht bei späteren Verbrennungen über diesen Punkt nicht hinaus.

Das gewogene Kohlenbrikett wird vermittelst einer kleinen Pinzette an dem eingepreßten Faden gefaßt und in das Schamottekörbchen gehoben, wobei man die Vorsicht gebraucht, das eine der beiden zum Wägen bestimmten Uhrgläser unter das Körbchen zu stellen, um etwa herabfallende Kohlenteilchen aufsammeln zu können und deren Gewicht durch Zurückwiegen zu bestimmen.

Fig. 153.



Hierbei steckt man das Kopfstück zweckmäßig in die Öffnung eines gewöhnlichen Filtriergestelles, welches zum Halten der Trichter bestimmt ist.

Das eine Ende des Fadens wird durch einen einfachen Knoten an dem dünnen Platindraht g befestigt, alle übrigen Fadenstücke werden abgeschnitten und ihr Gewicht durch Messung ihrer Länge bestimmt.

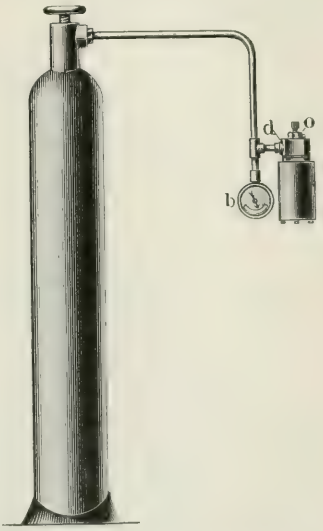
Die Autoklave wird nun mit der Vorsicht geschlossen, daß das Schamottekörbchen möglichst wenig Erschütterungen erleidet, die ein Herunterfallen von Kohlenteilchen auf den Boden der Autoklave veranlassen und diese der Verbrennung entziehen könnten.

Um das Kopfstück mittels eines langen Schraubenschlüssels scharf anziehen zu können, stellt man die Autoklave in den in Fig. 153 gezeichneten, auf einem Tische festgeschraubten Zylinder, dessen Boden mit drei Löchern derartig versehen ist, daß die drei am Boden der Bombe befindlichen Füße genau in diese Löcher hineinpassen.

Ist die Autoklave geschlossen, so wird das Kopfstück derselben, auf der Seite, wo der kleine Rohrstutzen sitzt, an ein unten mit Manometerrohr versehenes Rohr geflanscht, welches in Verbindung mit einer Sauerstoffflasche steht.

Man öffnet dann das Ventil *o* (Fig. 154) der Autoklave, indem man die Spindel desselben eine halbe Drehung aufschraubt, und läßt durch vorsichtiges Öffnen der Sauerstoffflasche den Druck im Gefäß auf 5 Atm. steigen. Hierauf schließt man die Sauerstoffflasche und bewirkt durch Lüften einer Schraube der Rohrflansche ein Entweichen des Überdruckes, wodurch die die Autoklave erfüllende Luft zum größten Teil ausgespült wird. Die Schraube wird hierauf wieder angezogen und die Sauerstoffflasche langsam geöffnet, bis der Druck auf 15 Atm. gestiegen ist. Hierauf schließt man beide Ventile, flanscht die Autoklave ab und setzt sie behufs Prüfung ihres dichten Schlusses in ein Becherglas mit Wasser. Falls durch das Ventil oder an der Kopfdichtung Gasblasen aus der Autoklave entweichen, muß die betreffende Stelle durch Anziehen der Verschraubung völlig gedichtet werden. Sollte alles Anziehen mit dem Schlüssel nichts helfen, so sind die Dichtungen zu erneuern, eventuell ist das Ventil nachzuschleifen.

Fig. 154.



Zeigt die Autoklave keine Undichtheiten mehr, so wird sie mit Filtrierpapier von allem anhängenden Wasser befreit und in das Kalorimetergefäß gebracht. Hat man keinen verdichteten Sauerstoff zur Verfügung, so kann man auch die Autoklave vermittelst einer aus einer umgebogenen eisernen Röhre hergestellten Retorte, in welcher sich 40 g eines Gemisches von gleichen Teilen Braunstein und chlorsaurem Kali befinden, mit Sauerstoff füllen.

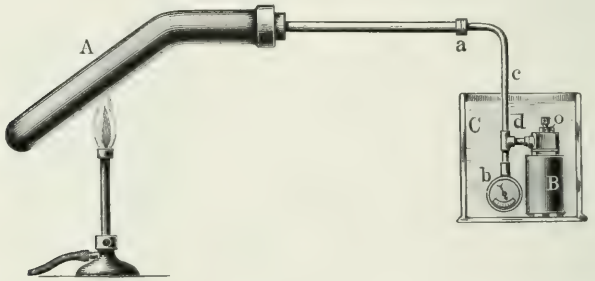
Fig. 155 zeigt die Einrichtung. *A* ist die eiserne Retorte, *B* die Autoklave, welche vermittelst der eisernen Röhre *c* und der Flansche *a* miteinander verbunden sind. *b* ist ein Manometer, um den Druck des entwickelten Sauerstoffs zu bestimmen. *C* ist ein mit Wasser gefüllter Glaszylinder, der gestattet, jederzeit zu beurteilen, ob der Apparat dicht zusammengestellt ist.

Man verfährt zweckmäßig in der Weise, daß man zuerst die oberen Teile der Retorte mit einem voll brennenden Bunsenbrenner

erhitzt und mit dem Erhitzen aufhört, wenn der Druck im Apparat auf eine Atmosphäre gestiegen ist. Das erhitzte Eisenrohr hat dann noch so viel Wärme in sich aufgespeichert, daß sich genug Sauerstoff entwickelt, um den Druck auf 6 Atm. zu steigern.

Durch Lüften der Flansche *a* läßt man hierauf den Sauerstoff so weit wieder heraus, bis das Manometer auf 0 steht, schließt dann die Flansche aufs neue und setzt durch sehr vorsichtiges Erwärmen des Rohres *A* die Sauerstoffentwickelung so lange fort, bis das Manometer 12 kg Druck pro Quadratzentimeter zeigt. Nach dem Schließen des Ventils *o* wird die Autoklave bei *d* abgeflanscht; sie ist nun zur kalorimetrischen Messung vorbereitet.

Fig. 155.



Man mache es sich zur Regel, nur mit einem absolut schließenden Apparat zu arbeiten und lege sofort neue Dichtungen ein, wenn sich dieselben fehlerhaft erweisen.

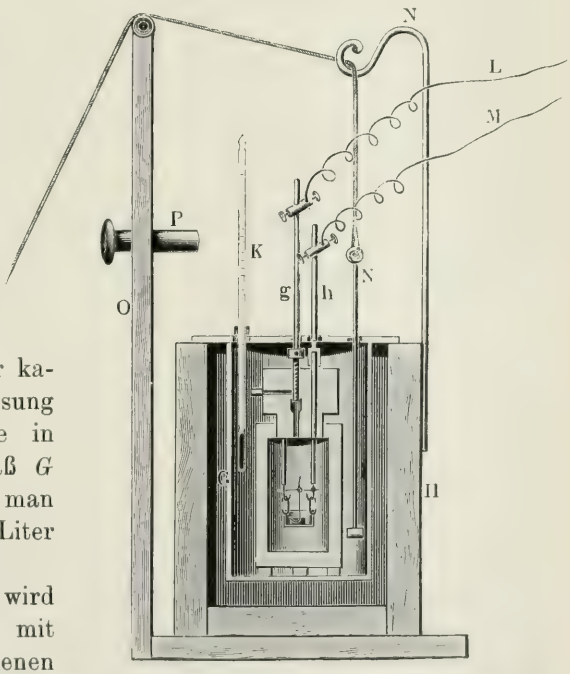
Da man nie sicher ist, daß bei der Herstellung des Entwickelungsgefäßes *A* nicht irgend etwas Öl oder irgend eine andere organische Substanz in dasselbe gelangt ist, so ist es zweckmäßig, in einem neuen Apparat zunächst bei offener Flansche *a* einmal Sauerstoff zu bereiten. Die geringste Spur von Öl ruft eine explosionsartige Entwickelung hervor.

Der Verfasser hat absichtlich bei einem Versuche in das Gemisch von Braunstein und chlorsaurem Kali etwas Öl gebracht, um sich über die Folgen einer Explosion ein Urteil zu verschaffen. Es zeigte sich, daß die angegebenen Einrichtungen ausreichenden Schutz gewährten. Das Manometer platzte, ohne irgend welchen Schaden anzurichten.

Es ist selbstverständlich, daß die Mischung des Braunsteins mit dem chlorsauren Kali ganz frei sein muß von organischen Substanzen, Schwefel usw.

Die Sauerstoffentwickelung erfolgt bei einer Temperatur zwischen 210 und 390°, wobei das Entwickelungsrohr *A* kaum angegriffen wird, so daß man es zu Hunderten von Versuchen verwenden kann. Nach jedem Versuch muß es durch Auskochen mit Wasser ganz vollständig gereinigt werden. Direkte Versuche lehrten, daß sich auf 1000 ccm Sauerstoff etwa 1 ccm Chlorgas entwickelte. Um dieses vollständig zu entfernen, schiebt man von *c* aus in die Röhre *d* ein dicht zusammengerolltes Drahtnetz. Der so entwickelte Sauerstoff ist chemisch rein. Das Drahtnetz wird nach jeder Benutzung erneuert.

Fig. 156.



Durch die beschriebenen Operationen ist die Autoklave mit fast ganz reinem Sauerstoff gefüllt.

Zum Zweck der kalorimetrischen Messung stellt man dieselbe in das Kalorimetergefäß *G* (Fig. 156), welches man vorher mit einem Liter Wasser gefüllt hat.

Das Kalorimeter wird gebildet aus dem mit einem Deckel versehenen Metallgefäß *G*, welches mit einem Abstande von etwa 2 cm in das Holzgefäß *H* gehängt ist. In dem Kalorimeter befindet sich ein feines Thermometer *k*, an welchem man noch Hundertelgrade schätzungsweise ablesen können muß, und eine Rührvorrichtung *N*. Die Rührvorrichtung besteht aus einem kreisförmig gebogenen Blech, welches mittels zweier Führungsstangen und einer Schnur, die durch einen Haken geht, auf und ab bewegt werden kann. Eine Schutzwand *O* dient dazu, um die Wärme abzuhalten, die die beobachtende Person ausstrahlt. In dieser Schutzwand be-

findet sich eine in einem Schlitten verschiebliche Lupe, um genaue Ablesungen am Thermometer vornehmen zu können.

Mittels der Poldrähte L und M und der Kontakte g und h wird der Apparat mit einer Tauchbatterie verbunden. Nach dem Zusammenstellen des Kalorimeters wartet man so lange, bis das Thermometer bei zwei in einem Intervall von fünf Minuten gemachten Ablesungen keine Differenz mehr zeigt. Ist dies erreicht, so wird durch Eintauchen der Batterie der in der Bombe befindliche dünne Platindraht zum Glühen gebracht, und dadurch die Entzündung des Zwirnfadens und der Kohle herbeigeführt. Unter fortwährendem Umrühren beobachtet man dann das Thermometer so lange, bis es anfängt, wieder zurückzugehen. Anfangs- und Endtemperatur werden notiert. Die eigentliche kalorimetrische Bestimmung beansprucht etwa 15 Minuten Zeit; die gesamten Vorbereitungen dazu können in einer Stunde leicht ausgeführt werden.

Die Wärmekapazität des ganzen Apparates (Autoklave und Kalorimeter) ermittelt man am besten durch Verbrennung von Holzkohle, Rohrzucker oder Cellulose, deren Menge man so bemißt, daß ungefähr die gleiche Quantität Wärme erzeugt wird, die 1 g mittlerer Steinkohle hervorbringt. Alle Fehler, die in der Ausstrahlung des Apparates, in der Bildung von etwas Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft usw. liegen, werden so von selbst bei dem Versuch kompensiert.

Passende Holzkohle stellt man sich für diesen Zweck in der Weise her, daß man aus einem Stück gewöhnlicher Holzkohle etwa 1 g schwere zylindrische Stücken schneidet, und diese in einem hessischen Tiegel, mit Holzkohlenpulver bedeckt, im heftigsten Feuer eines Gebläseofens von allen vergasbaren Produkten befreit. Braucht man nur die Vorsicht, daß man die Stücken noch etwa 200 bis 300° warm aus dem Tiegel nimmt, und sofort in luftdicht schließende, trockene Wägegläser bringt, so kann man dieselben, abzüglich der Asche, als reinen Kohlenstoff ansehen. Eine einfache Verbrennung einiger Stücken im Platintiegel gestattet dann, ohne weiteres den Aschengehalt zu ermitteln. Der absolute Wärmeeffekt des Rohrzuckers ist 3962 cal., der der Cellulose 4140.

Da alle Kohlen schwefelhaltig sind, so bildet sich bei der Verbrennung immer etwas schweflige Säure und Schwefelsäure.

Direkte Versuche lehrten, daß trotzdem ein eiserner Apparat anwendbar ist, selbst wenn große Flächen von Eisenteilen nicht mit Emaille überzogen sind, da die Wärmemenge, welche diese Säuren bei ihrer Einwirkung auf die Autoklave hervorriefen, nicht gemessen werden konnte.

Für rein wissenschaftliche Arbeiten, wo der Preis der Apparate ohne Bedeutung ist, wo jedoch die denkbar höchste Genauigkeit erreicht werden soll, wird man sich besser eines im Inneren verplatinierten Gefäßes bedienen.

Nachfolgende Werte mögen als Beispiel für derartige Bestimmungen dienen:

1. In Arbeit wurde genommen 0,9878 g Kohle I (Gemisch von Braunkohle und Steinkohle):

Anfangstemperatur des Kalorimeters	14,19°
Endtemperatur	18,78°

Demnach 4,59° Temperaturzunahme des Kalorimeters durch die Verbrennung.

1 g Kohle hätte dann 4,65° Temperaturzunahme ergeben.

2. 0,835 g Kohle I.

Anfangstemperatur	13,82°
Endtemperatur	17,7
Temperaturzunahme	3,88
„ für 1 g . .	4.65

3. 0,988 g Kohle I.

Anfangstemperatur	13,68°
Endtemperatur	18,29
Temperaturzunahme	4,61
„ für 1 g . .	4,66

4. 0,952 g Kohle II.

Anfangstemperatur	14,62°
Endtemperatur	18,98
Temperaturzunahme	4,36
„ für 1 g . .	4,57

5. 0,992 g Kohle II.

Anfangstemperatur	14,72°
Endtemperatur	19,3
Temperaturzunahme	4,58
„ für 1 g . .	4,61

6. 0,5617 g Zuckerkohle,
0,1066 g Kohle I.

Anfangstemperatur	16,22°
Endtemperatur	20,09

Temperaturzunahme des Kalorimeters 3.87°. Da 1 g Kohle I 4,65° Temperaturzunahme gibt, so geben 0,1065 0,49°, es ist also als Temperaturzunahme auf die 0,5617 g Zuckerkohle 3,38° zu rechnen.

1 g Zuckerkohle würde dann 6.01° Temperaturzunahme geben.

7. 0,563 g Zuckerkohle,
0,174 g Kohle I.

Anfangstemperatur	15,84°
Endtemperatur	20,02
Temperaturzunahme	4,18

Temperaturzunahme von 0,174 g Kohle I ist 0,81°, 0,563 g Zuckerkohle entsprechen dann 3,37° Temperaturzunahme, 1 g Zuckerkohle gleich 6,00°.

Die Elementaranalyse der Zuckerkohle ergab:

99,5	Proz.	Kohlenstoff,
0,1	„	Wasserstoff,
0,3	„	Asche.

Nimmt man den Brennwert der Zuckerkohle zu 99,5 Proz. von dem des reinen Kohlenstoffs an, so erhält man die Temperaturzunahme, welche 1 g chemisch reiner Kohle im Kalorimeter hervorgerufen haben würde nach dem Ansatz:

$$99{,}5 : 100 = 6{,}01 : x \text{ zu } 6{,}04°.$$

Da nun der absolute Wärmeeffekt des Kohlenstoffs 8080 ist, so berechnet sich der Heizwert für Kohle I nach dem Ansatz:

$$6{,}04 : 4{,}65 = 8080 : x \text{ zu } 6220 \text{ cal.}$$

Von Kohle II:

$$6{,}04 : 4{,}57 = 8080 : x \text{ zu } 6140 \text{ cal.}$$

Da bei der Benutzung der Kohlen die Verbrennung nicht im geschlossenen Raum (also bei konstantem Volumen), sondern bei konstantem Druck erfolgt, so würden die so gefundenen Werte, streng genommen, noch eine Umrechnung erfahren müssen.

Bedenkt man aber, daß bei der Verbrennung des reinen Kohlenstoffs (ebenso bei der reinen Cellulose) auch im geschlossenen

Raum keine Druckänderung im Kalorimeter stattfindet, so sieht man, daß auch für die gewöhnlichen wasserstoffhaltigen Kohlen diese Korrektur vollständig vernachlässigt werden kann.

Für Kohle I ergab z. B. die Rechnung eine Korrektur von 6,6 cal., eine Größe, die selbst bei den schärfsten wissenschaftlichen Versuchen noch vollständig innerhalb der unvermeidlichen Fehler fällt, haben ja doch die neuesten Untersuchungen Berthelots den absoluten Wärmeeffekt des absolut reinen Kohlenstoffs nicht zu 8080, wie gewöhnlich angenommen, sondern zu 8137,4 cal. ergeben.

Da bei der Verwertung der Kohlen das bei der Verbrennung gebildete Wasser mit der in den Kohlen bereits als Wasser vorhandenen Feuchtigkeit im gasförmigen Zustand mit den Verbrennungsgasen entweicht, so sind für technische Zwecke die direkt gefundenen Verbrennungswärmen nicht vergleichbar. Man erhält vergleichbare Werte, wenn man von diesen Zahlen noch die Verdampfungswärme des bei der Verbrennung entweichenden Wassers abzieht, und bezeichnet die so gefundenen Werte als nutzbaren Heizeffekt.

Der nutzbare Heizeffekt berechnet sich nach der Dulongschen Formel aus folgender Gleichung:

$$E = 80{,}8\,C + 342{,}3\left(H - \frac{O}{8}\right) + 22{,}2\,S - 6\,W.$$

E ist der nutzbare Heizeffekt,
C der Kohlenstoffgehalt der Substanz in Prozenten,
H „ Wasserstoffgehalt „ „ „ „
O „ Sauerstoffgehalt „ „ „ „
S „ Schwefelgehalt „ „ „ „
W die Gesamtwassermenge in Prozenten, die bei der Verbrennung entsteht.

Bunte hat gezeigt, daß die auf kalorimetrischen Wegen gefundenen Werte nur wenig von den aus der Elementaranalyse berechneten Zahlen abweichen.

Der große Vorzug der kalorimetrischen Bestimmung ist der, daß dieselbe in viel kürzerer Zeit ausgeführt werden kann und viel leichter richtige Zahlen liefert als die Elementaranalyse.

Den nutzbaren Heizeffekt erhält man aus den kalorimetrisch gefundenen Werten, wenn man von den auf grubenfeuchte Kohlen umgerechneten Zahlen den Wert $\frac{n}{100} \times 600 = 6\,n$ abzieht, worin n

die Prozente des gesamten aus der grubenfeuchten Kohle entwickelbaren Wassers bedeutet. 600 ist die Verdampfungswärme des Wassers.

Für die meisten in der Praxis in Betracht kommenden Fälle dürfte es ausreichend sein, den durchschnittlichen Wasserstoffgehalt der betreffenden Kohlensorte im aschen- und wasserfreien Zustand plus dem durch Trocknen bei 120° C gefundenen Wassergehalt plus der Grubenfeuchtigkeit in Rechnung zu setzen, d. h. die Prozentsumme dieser drei Werte mit 6 zu multiplizieren und von dem absoluten Heizeffekt abzuziehen.

Als durchschnittlichen Wassergehalt, welcher aus dem Wasserstoff der aschen- und wasserfreien Kohle bei der Verbrennung entsteht, kann man mangels einer Analyse in Rechnung setzen:

Böhmische und ähnliche Braunkohle . .	6,0 Proz.
Steinkohle	5,5 „
Anthrazitische Kohlen	4,0 „

Genauere Zahlen erhält man, indem man die bei der Verbrennung gebildete Wassermenge direkt bestimmt. Man kann dies tun, indem man die Autoklave vor der Füllung mit Sauerstoff und nach der Verbrennung und Entleerung der Verbrennungsgase wiegt und die bei der Verbrennung gebildete Schwefelsäure und Salpetersäure durch Titration bestimmt. Die Gewichtszunahme der Autoklave, abzüglich der Asche, der Schwefelsäure- und Salpetersäureanhydrite, entspricht dem gebildeten Wasser.

Am besten macht man jedoch, nach dem Vorschlag von F. Fischer, eine direkte Wasserbestimmung vermittelst elementaranalytischer Verbrennung. Man verfährt dabei so, daß man etwa 0,2 bis 0,3 g der Kohle in einem Schiffchen im Sauerstoffstrom in einer Elementarröhre, die mit gekörntem Kupferoxyd in einer Länge von etwa 40 cm gefüllt ist, verbrennt und das Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr auffängt und wiegt. Verfährt man dabei nun so, daß man eine etwa 15 cm lange Schicht des Kupferoxyds, welche dem Chlorcalciumrohr zugekehrt ist, nicht bis zum Glühen bringt, sondern nur auf etwa 200 bis 300° C. erhitzt, so geht keinerlei durch die Verbrennung des Schwefels der Kohlen gebildete Schwefelsäure in das Chlorcalciumrohr. Die Gesamtmenge des Schwefels wird dann von dem schwach erhitzten Kupferoxyd zurückgehalten, während alles Wasser entweicht. Um die Stärke des Stromes der erzeugten Verbrennungsgase beurteilen

zu können, legt man hinter das Chlorcalciumrohr einen mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten kleinen Waschapparat.

Zur Anleitung für die Art und Weise, wie man aus den gefundenen Analysenwerten den nutzbaren Heizeffekt berechnet, diene folgendes Beispiel:

Eine sehr gute Braunkohle lag zur Analyse vor.

Die Kohle hatte 7 Proz. Grubenfeuchtigkeit.

Die lufttrockene Kohle hatte:

19,5 Proz. hygroskopisches Wasser bei 120° getrocknet,
3,8 „ Asche,
5818 cal. absoluten Heizeffekt.

Die Kohle hatte demnach $100 - (19{,}5 + 3{,}8) = 76{,}7$ Proz. Kohlensubstanz. Nimmt man nun an, daß die Kohlensubstanz einer sehr guten Braunkohle 5,8 Proz. Wasserstoff habe, so waren in der lufttrockenen Kohle

$$\frac{76{,}7 \times 5{,}8}{100} = 4{,}45 \text{ Proz. Wasserstoff,}$$

woraus bei der Verbrennung $4{,}45 \times 9 = 40{,}05$ Proz. Wasser entstehen. Da nun schon 19,5 Proz. hygroskopisches Wasser da sind, so werden die Verbrennungsgase $40{,}05 + 19{,}5 = 59{,}5$ Wasser enthalten, die $6 \times 59{,}5 = 357$ cal. Verdampfungswärme haben. Die lufttrockene Kohle hat demnach $5818 - 357 = 5461$ cal. nutzbaren Heizeffekt. Da nun die grubenfeuchte Kohle 7 Proz. Grubenfeuchtigkeit hat, so enthält diese 93 Proz. lufttrockene Kohle, welche

$$\frac{5461 \times 93}{100} = 5078{,}7 \text{ cal.}$$

nutzbaren Heizeffekt hat. Um nun den nutzbaren Heizeffekt der grubenfeuchten Kohle zu finden, muß man von diesem Wert noch die Verdampfungswärme der Grubenfeuchtigkeit abziehen, es sind dies $7 \times 6 = 42$ cal. Der nutzbare Heizeffekt der zu untersuchenden Kohle ist demnach

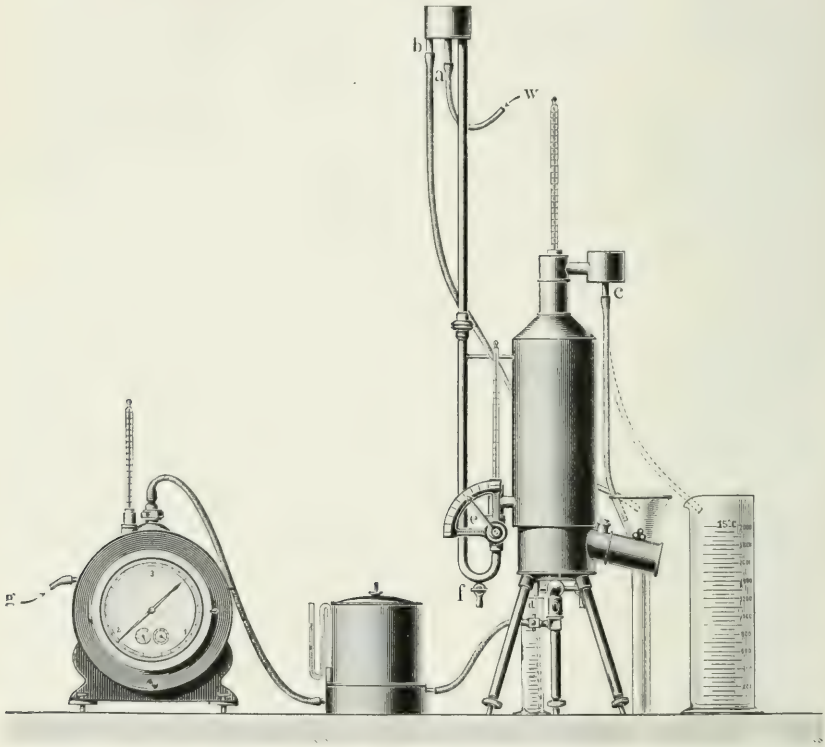
$$5078{,}7 - 42 = 5036{,}7 \text{ cal.}$$

Die Heizwertbestimmung der Gase.

Der Heizwert von Gasen kann mit dem Gaskalorimeter von Junker, D. R.-P. Nr. 7131, bestimmt werden, wenn größere Quantitäten von Gas in einem Gasometer von gleicher Zusammensetzung

vorhanden sind. Fig. 157 zeigt die Einrichtung. In einem Gefäß aus Messing brennt eine Bunsenflamme, deren Gase im Inneren von oben nach unten gehen, so daß sie stark abgekühlt aus einem Stutzen unten heraustreten. Der ganze Apparat wird von Wasser, das von einer Wasserleitung kommt, durchflossen; das Wasser geht im Gegenstrom durch den Apparat. Die Differenz in der

Fig. 157.



Austrittstemperatur gegenüber der Eintrittstemperatur gestattet den Heizwert zu berechnen. Der Apparat muß mit einem Gas von bekanntem Heizwert normiert werden.

Das Junkersche Kalorimeter ist nicht geeignet, um bei der Erzeugung von Gas die Änderungen in der Zusammensetzung desselben zu verfolgen, die sich oft im Laufe von 10 oder 20 Minuten vollziehen, da die Wertbestimmung kleiner Gasmengen von etwa 2 bis 3 Liter Volumen mit demselben nicht möglich ist.

Da es bei der Verwendung von Glühkörpern zur Beleuchtung jetzt lediglich darauf ankommt, welchen Heizwert ein Gas besitzt, so ist vorauszusehen, daß die gesamte Gasfabrikation für Beleuchtungszwecke in Zukunft einen geringen Wert auf die Leuchtkraft der produzierten Gase legen wird, vielmehr ihr Hauptaugenmerk auf die Herstellung eines möglichst billigen Gases von großer Heizkraft richten muß. Es ist darum unzweifelhaft, daß man an Stelle des nach dem alten Leuchtgasprozeß hergestellten Gases in Zukunft Gasgemische verwenden wird, die durch Benutzung der Prinzipien, die den Wassergas- und Schwelgasprozessen zugrunde liegen, entstehen. Die Gasdarstellung in der Retorte wird auch in der eigentlichen Leuchtgasfabrikation zum Teil durch die Gasdarstellung im Generator ersetzt werden. Dies wird notwendigerweise bedingen, daß zur Herstellung gleichartiger Produkte eine viel ausgedehntere analytische Kontrolle durchgeführt werden muß, als man sie zurzeit in den Gasanstalten ausübt. Es ist darum wünschenswert, eine schnell ausführbare Methode zur Heizwertbestimmung von Gasen zu besitzen.

Das ganz gleiche Bedürfnis besteht für die Beaufsichtigung der Gasmotoren, die schon jetzt mit den verschiedenartigsten Gasarten betrieben werden und in Zukunft wohl berufen sind, zunächst an Stelle der Dampfmaschine zu treten.

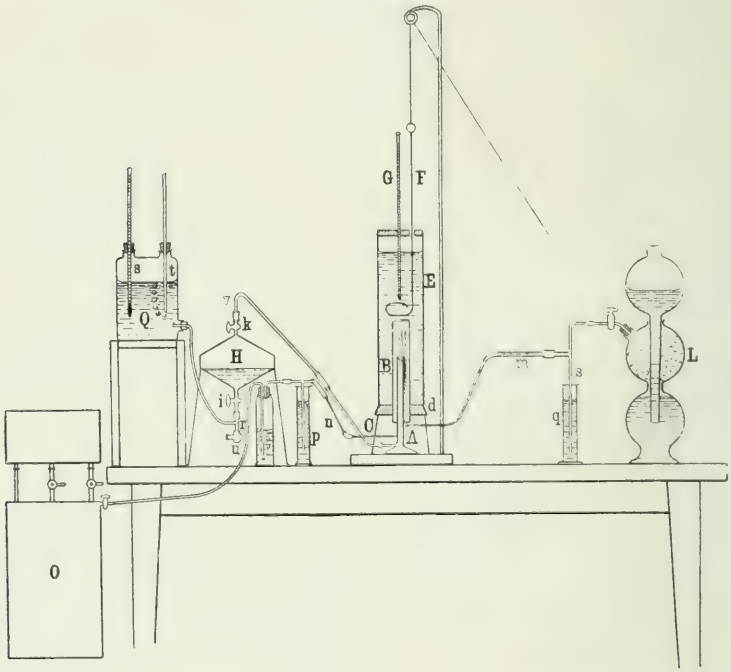
Eine umfangreiche Untersuchung über die Herstellung von Gasen hat den Verfasser dazu geführt, eine kalorimetrische Methode auszuarbeiten, welche sich als sehr brauchbar erwiesen hat. Fig. 158 zeigt die Anordnung des dabei verwendeten Apparates.

Derselbe besteht im wesentlichen aus einem Brenner A, welcher so eingerichtet ist, daß man ihm einerseits das zu untersuchende Gas, andererseits Sauerstoff zuführen kann. Dadurch wird es möglich, die Gesamtmasse der gebildeten Verbrennungsprodukte so weit zu reduzieren, daß deren vollständige Abkühlung in einer nur 18 cm langen und 3,3 cm weiten Kupferröhre B gelingt. Die Kupferröhre ist an ihrem oberen Ende durch einen Boden verschlossen, sie ist in einen Dreifuß eingelötet. Vermittelst eines Gummistopfens ist ein 34 cm langes, 5 bis 6 cm weites Glasrohr E darüber gesteckt, welches zur Aufnahme von 500 ccm Wasser dient. Ein einfaches Rührwerk F gestattet, während der Verbrennung das Wasser kräftig durchzumischen. Mittels eines feinen Thermometers G, welches in Zehntelgrade geteilt ist, kann man die

Temperatur vor und nach den Versuchen bis auf etwa 0,02° genau ablesen.

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Gase dient ein möglichst flaches Gasreservoir H aus Zinkblech, welches nach oben und unten konisch verengt ist und beiderseitig durch die Messinghähne i und k verschlossen werden kann.

Fig. 158.



Die Entzündung des zu untersuchenden Gases erfolgt durch ein ganz kleines Wasserstoffflämmchen, welches vermittelst eines gewöhnlichen Gasentwickelungsapparates L erzeugt wird.

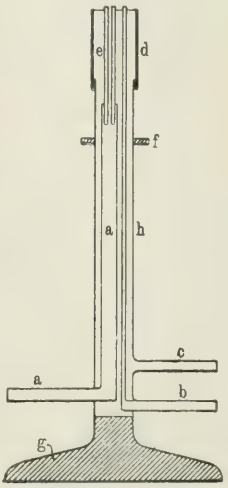
Um zu ermöglichen, daß man mit Sicherheit bei verschiedenen Bestimmungen genau gleiche Quantitäten von Wasserstoff und Sauerstoff verwenden kann, wird die Zufuhr dieser Gase durch zwei ganz enge Kapillarrohre m und n in der Weise reguliert, daß man die Hähne des Sauerstoffsammlers O und des Wasserstoffentwicklers L gerade so weit öffnet, daß in den Standzylindern p und q aus den Röhren r und s keine Gasblasen austreten. Auf

diese Weise ist es möglich, diese Gase unter sehr annähernd gleichem Druck durch genau gleiche Öffnungen ausströmen zu lassen.

Die Einrichtung des Brenners A ist in der Zeichnung Fig. 159 im Detail dargestellt.

Auf dem gußeisernen Fuß g ist eine weite Messingröhre h aufgesetzt, welche seitlich ein schwaches Ansatzrohr c besitzt zur Zuführung von Sauerstoff. Diese Röhre trägt an ihrem oberen Ende ein Porzellanansatzstück d, um möglichst zu verhindern, daß die bei der Verbrennung gebildete Wärme durch Leitung nach unten geführt wird. In der Röhre h befindet sich das Rohr a, welches ebenfalls in ein aus Porzellan oder Ton hergestelltes Endstück e ausläuft, zur Verbrennung des zu untersuchenden Gases. b ist eine ganz enge Kupferröhre zur Zuführung des Wasserstoffs, der zur Entzündung dient.

Fig. 159.



Soll ein Gas auf seinen Heizwert untersucht werden, so füllt man dasselbe in das Gasreservoir H, so daß es einen etwas größeren Druck hat als die äußere Atmosphäre. Nach Beobachtung von Temperatur und Barometerstand bringt man durch ganz kurzes Öffnen des Hahnes i das aufgesammelte Gas auf Atmosphärendruck und verbindet nun mittels eines Gummischlauches und eines Dreiwegstückes r die mit drei Tuben versehene Flasche Q mit dem Reservoir H. In der Flasche Q befindet sich ein luftdicht eingesetztes Thermometer s und eine Glasröhre t, welche nach dem von Gay-Lussac angegebenen Prinzip ermöglicht, daß das in Q befindliche Wasser unter gleicher Druckhöhe ausströmt.

Durch Öffnen des Quetschhahnes u ist es möglich, den Verbindungsgummischlauch ganz mit Wasser zu füllen.

Das Kalorimetergefäß E wird mit 500 ccm Wasser gefüllt und nach dem Umrühren mittels des Rührers F möglichst genau die Anfangstemperatur an dem Thermometer G abgelesen. Dieses Gefäß steht zunächst noch nicht über dem Brenner. Ist dieses geschehen, so wird an dem Brenner ein ganz kleines Wasserstoffflämmchen von etwa der Größe eines Senfkornes hergestellt und

der Sauerstoffstrom in Gang gebracht, dessen Stärke durch einige Vorversuche ein für allemal ermittelt werden muß. Die Zuführung des Sauerstoffs muß so stark sein, daß während der Verbrennung des Versuchsgases an der Ausmündung des Kupferrohres *B* sich ein glimmender Span sofort entzündet. Hierauf stellt man das Kalorimetergefäß über den Brenner, öffnet die Hähne *k* und *i* des Gasreservoirs *H* und schließt nach wenigen Sekunden den Zuführungshahn des Wasserstoffapparates. Die Entzündung des Versuchsgases macht sich durch ein schwaches Geräusch bemerkbar. Achtet man darauf, daß die Wasserstoffflamme bei allen Versuchen annähernd gleich lange im Kalorimeter brennt, was man mittels jeder gewöhnlichen Sekundenuhr leicht machen kann, so erhält man sehr gleichmäßige Versuchsresultate. Ist die Verbrennung in Gang gebracht, so bringt man durch beständiges Rühren das Wasser im Kalorimetergefäß auf ganz gleichmäßige Temperatur.

Solange Wasser aus der Flasche *Q* nach dem Gasreservoir *H* läuft, sieht man aus der Röhre *t* in *Q* einen Strom von Luftblasen in die Höhe steigen. Die Beendigung des Versuches erkennt man daran, daß bei *v* in der Verbindungsröhre, die vom Gasreservoir nach dem Kalorimetergefäß führt, ein Wasserfaden sichtbar wird. Man liest dann sofort an dem Thermometer *G* die Temperatur des Wassers ab und rührt dann noch so lange weiter, bis das Thermometer anfängt zurückzugehen. Gewöhnlich steigt das Thermometer nach Beendigung der Verbrennung noch etwas, da der Wärmeausgleich im Kalorimeter erst nach und nach erfolgt.

Die Kalibrierung des Apparates geschieht durch Verbrennung von Wasserstoff. Man füllt in der oben beschriebenen Weise das Gasreservoir mit Wasserstoff, den man wie oben angegeben verbrennt. Aus dem so erhaltenen Wert für die Temperaturerhöhung des Wassers läßt sich dann aus den durch Verbrennung irgend eines Gases gefundenen Werten der Temperaturerhöhung der Heizwert eines Gases berechnen.

Um ein Urteil über die erreichbare Genauigkeit zu geben, führe ich im vorstehenden die Werte von sechs Verbrennungen von Wasserstoff an.

Die ersten vier Bestimmungen wurden am 15. Februar 1900, die letzten zwei Bestimmungen am 21. Februar 1900 ausgeführt. Aus den ersten vier Bestimmungen rechnet sich als Mittelwert

für Wasserstoff von 6,1° und einen Barometerstand von 755,2 mm eine Temperaturerhöhung von 10,847° aus, aus den letzten beiden Bestimmungen ergibt sich ein Mittelwert für die gleiche Temperatur und den gleichen Druck von 10,83°.

Eine Füllung des Gasreservoirs bei 6,1° C und 755,2 mm Druck ergibt daher eine mittlere Temperaturerhöhung von 10,838° C.

Inhalt des Gasreservoirs *II* 2388 g bei 18,3° C. Brenndauer der Wasserstoffzündflammen 30 Sekunden. — Verbrennungen von Wasserstoff.

Versuchsnummer	Ablesungen am Thermometer s ° C	Barometerstand mm	Anfangstemperatur im Kalorimetergefäß E Thermometer G ° C	Endtemperatur im Kalorimetergefäß E Thermometer G ° C	Temperaturerhöhung des Kalorimetergefäßes ° C
1	6,1	755,2	6,5	17,4	10,9
2	6,15	755,2	6,6	17,4	10,8
3	6,25	755,2	6,8	17,65	10,85
4	6,3	755,2	7	17,84	10,84
5	7,7	734	8,2	18,68	10,48
6	8,5	735	8,84	19,36	10,52

Als Beispiel der Berechnung sei die Heizwertbestimmung eines Schwelgases angeführt; dasselbe ergab die nachfolgenden Versuchsdaten:

Ablesung am Thermometer s . . . . . 12,9°,
Barometerstand . . . . . 753,2 mm.

Ablesungen im Kalorimetergefäß Thermometer G:

Anfangstemperatur . . . . . 9,82° C
Endtemperatur . . . . . 14,03° C
Temperaturerhöhung im Kalorimetergefäß . 4,21° C
Brenndauer des Zündflämmchens . . . . . 30 Sekunden.

Da die Tension des Wasserdampfes bei 6,1° 7 mm, bei 12,9° aber 11,1 mm beträgt, so muß für die Berechnung von 753,2 mm 4,1 mm abgezogen werden; es ergibt sich dann für die Temperaturerhöhung, welche das zu untersuchende Gas ergeben haben würde, wenn es bei 755,2 mm und 6,1° C das Reservoir erfüllt hätte, der Ansatz:

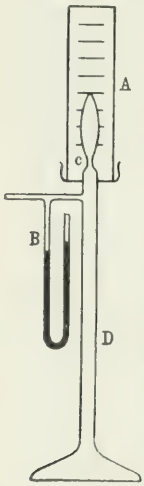
$$749{,}1 : 755{,}2 = 4{,}21 : x$$
$$1 : 1 + \frac{6.8}{273}$$
$$x = 4{,}35° \text{ C}.$$

Nimmt man den absoluten Wärmeeffekt des Wasserstoffs nach Favre und Silbermann zu 34462 cal. an, so berechnet sich der absolute Wärmeeffekt eines Liters Wasserstoff, da derselbe bei 0° und 760 mm Druck 0,089582 g wiegt, zu 3087 cal. Der Heizwert des fraglichen Gases berechnet sich dann nach dem Ansatz:

$$10{,}838 : 4{,}35 = 3087 : x$$
$$x = 1239 \text{ cal.}$$

Würde man das Gasreservoir mit einem Korrektionsrohr versehen (siehe Hempel, Gasanalytische Methoden, S. 45), so läßt sich natürlich auch die kleine Berechnung auf gleichen Druck und Barometerstand vermeiden.

Fig. 160.



Die Verbrennung der Gase mit Sauerstoff hat den großen Vorteil, daß selbst sehr schlecht brennbare Gase mit geringem Heizwert noch bestimmt werden können.

Das Flammkalorimeter.

Handelt es sich um die Kontrolle eines Betriebes, so kann man vermittelst eines empirisch geeichten Instrumentes aus der Flammhöhe, welche ein Gas beim Verbrennen gibt, einen ungefähren Schluß auf seinen Heizwert ziehen. Die Flamme wird um so größer, je höher der Heizwert steigt, was seinen Grund darin hat, daß ein Gas von hohem Heizwert natürlich dementsprechend mehr Sauerstoff zu seiner Verbrennung braucht, infolgedessen die Flamme sich verlängern muß, damit aus der Luft der zur Verbrennung nötige Sauerstoff eintreten kann. Da die zur Zersetzung verschiedener Gase notwendige Wärme nicht gleich ist, so sind ganz genaue Messungen auf diese Weise nicht möglich.

Fig. 160 zeigt eine Einrichtung, welche für sehr viele Fälle in genügender Weise zur Bestimmung des Heizwertes von Gasen verwendet werden kann. Auf einem einfachen Stativ *D* ist ein Einlochbrenner *c* angebracht, welcher in einem mit einer Skala versehenen Gaszylinder brennt. Ein Manometer *B* gestattet den Druck abzulesen, unter welchem das Gas zugeführt wird. Das Instrument wird rein empirisch geeicht, indem man Gase von bekanntem kalorimetrischen Wert bei gleichem Druck darin zur Verbrennung bringt und die erhaltenen Flammhöhen notiert. Will

man eine Heizwertbestimmung machen, so braucht man nur das fragliche Gas im Instrument zu verbrennen und dabei den Druck auf der Höhe zu halten, den man bei der Eichung benutzt hat. Die Flammhöhe ergibt dann direkt den kalorimetrischen Wert.

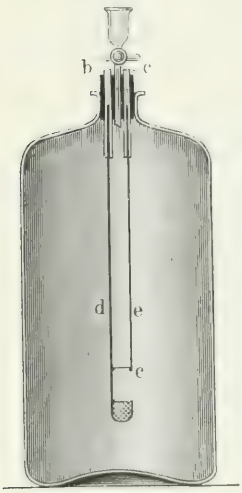
Da die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases vom spezifischen Gewicht abhängig ist, so werden sehr leichte Gase etwas zu hohe, schwere etwas zu niedrige Werte ergeben, auch wird der wechselnde Atmosphärendruck von Einfluß auf die Flammhöhe sein. Nichtsdestoweniger ist man imstande, mit dem Instrument Messungen zu machen, welche für die Kontrolle eines Betriebes sehr wertvoll sind, weil sie in wenigen Sekunden ausgeführt werden können.

Zwölfter Abschnitt.

Die Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern.

Nach dem Vorgang von Berthelot kann man die Schwefelbestimmung in organischen Körpern in der Weise ausführen, daß man dieselben in einer Autoklave verbrennt und die gebildete Schwefelsäure entweder gewichtsanalytisch bestimmt oder titriert.

Fig. 161.



Hat man keine Autoklave zur Hand, so kann man auch die Verbrennung in einer gewöhnlichen Glasflasche ausführen, wenn man, wie nachfolgend beschrieben, verfährt:

Die zu untersuchenden Körper werden zum Zweck der Verbrennung in kleine Zylinder gepreßt, in die ein Zwirnsfaden eingelegt ist, genau in derselben Weise, wie es in dem vorhergehenden Abschnitt über die kalorimetrische Bestimmung genau beschrieben worden ist.

Flüssigkeiten bringt man zweckmäßig auf ein Stück eines kleinen Absorptionsblöckchens von Cellulose, wie solche von Schleicher und Schüll in den Handel gebracht werden, durch welches man einen Zwirnsfaden mit einer Nadel gezogen hat.

Als Verbrennungsgefäß dient eine gewöhnliche Glasflasche von etwa 10 Liter Inhalt (Fig. 161), welche mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen geschlossen werden kann. In dem Gummistopfen stecken ein Rohr mit Glashahn, welches sich nach außen zu einem etwa 50 ccm fassenden Zylinder erweitert, und zwei Glasrohre, in welche unten zwei lange, 0,6 mm starke Platindrähte eingeschmolzen sind. Der eine der Drähte trägt an seinem unteren Ende einen kleinen Platinkorb, der durch Zusammenfalten eines Stückes Platindrahtnetz hergestellt wird, so

daß derselbe etwa 25 mm über dem Boden der Glasflasche zu hängen kommt. Beide Drähte sind durch einen ganz dünnen Platindraht *c* miteinander verbunden.

Zum Zweck der elektrischen Zündung gießt man in die Rohre *b* und *c* etwas Quecksilber, um mit Leichtigkeit einen sicheren Kontakt mit den Drähten einer Tauchbatterie von sechs Elementen herstellen zu können. Beim Nichtgebrauch hält man die Röhren *b* und *c* mittels kleiner Korkstopfen verschlossen.

Will man einen Versuch ausführen, so nimmt man den Gummistopfen aus der Glasflasche, stellt den Zylinder, in welchen die zu untersuchende Substanz gepreßt ist, in den Platinkorb und schlingt den Zwirnsfaden um den dünnen Draht *c*. Hierauf füllt man die Flasche mit destilliertem Wasser, schließt sie mit einem gewöhnlichen Stopfen und stellt sie in einer großen Porzellanschale auf einem eisernen Dreifuß verkehrt auf. Hierauf gießt man so viel Wasser in die Porzellanschale, daß der Flaschenhals gerade eintaucht. Nach Entfernung des Stopfens wird die Flasche nun in gewöhnlicher Weise mit Sauerstoff gefüllt. Sehr bequem sind für diesen Zweck die im Handel befindlichen, mit auf 100 Atm. verdichtetem Sauerstoff gefüllten Flaschen. Die Flasche wird dann zunächst wieder mit einem Stopfen verschlossen und aufrecht gestellt. Hierauf nimmt man den Stopfen heraus und senkt die zu verbrennende Substanz an ihrem Drahtgehänge in die Flasche. Da der Sauerstoff schwerer als die Luft ist, so tritt bei diesem Öffnen nichts Nennenswertes davon aus. Da sich bei der Verbrennung ein ganz geringer Überdruck in der Flasche bildet, so ist es zweckmäßig, den Gummistopfen mittels einer Drahtligatur fest zu binden, damit er nicht etwa herausgedrückt wird. Der so vorbereitete Apparat wird mit den Polen einer Tauchbatterie von sechs Elementen verbunden, die Kohle durch Glühen des dünnen Platindrahtes gezündet. Hat man nur die Kohle ganz weit unten in der Flasche hängen, so erfolgt die Verbrennung ohne jede Schwierigkeit, indem die heißen aufsteigenden Verbrennungsprodukte sich im oberen Teil der Flasche ansammeln, so daß unten immer frischer Sauerstoff zutritt.

Nach der Verbrennung erzeugt man durch Aufgießen von etwas kaltem Wasser in der Flasche einen geringen Unterdruck gegen die äußere Atmosphäre und führt dann mittels des Hahntrichterrohres etwa 100 ccm destilliertes Wasser, dem man 5 ccm

konzentrierte Salzsäure und ein ganz kleines Tröpfchen reines Brom zugesetzt hat, ein.

Da ein großer Teil des bei der Verbrennung gebildeten Wassers in Form äußerst feiner Bläschen als Nebel in der Flasche schweben bleibt, so läßt man die Flasche etwa eine Stunde ruhig stehen, auf alle Fälle so lange, bis der Nebel vollständig verschwunden ist. Hierauf spült man alle Teile der Flaschenwandung sorgfältig mit dem eingebrachten Wasser und gießt dieses in ein Becherglas.

Bei Schwefelbestimmungen in Kohlen, wo wegen der vorhandenen Aschenbestandteile immer eine Filtration der gebildeten salzsauren Lösung der Schwefelsäure notwendig wird, wäscht man die Flasche, den Platinkorb und die Platindrähte in der Weise mit Portionen von je etwa 75 ccm Wasser ab, daß man mit der Filtration der ersten Portion sofort beginnt und dann die Möglichkeit besitzt, ohne das Gesamtvolumen der Waschwässer irgend zu vermehren, mit den verschiedenen Waschwässern nacheinander die Flasche, die benutzten Bechergläser und das Filter zu waschen. Es ist leicht möglich, unter Anwendung von 500 ccm Wasser aus Flasche, Filter und Bechergläsern in der beschriebenen Weise alle Schwefelsäure ganz vollständig herauszulösen.

Die gesammelte Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und in gebräuchlicher Weise mit Chlorbaryum gefällt, der gebildete schwefelsaure Baryt filtriert, geglüht, gereinigt und gewogen.

Nachfolgende Beleganalysen zeigen den Grad der Genauigkeit, welcher in der beschriebenen Weise erreicht werden kann.

Die Analyse eines Kuhcaseins (dargestellt durch dreimaliges Auflösen und dreimaliges Fällen mit Essigsäure in der Kälte) ergab bei der Verbrennung in der Flasche ganz übereinstimmend in zwei Versuchen 0,74 Proz. Schwefel.

Nach den genauen Bestimmungen von Hammarsten schwankt der Gehalt zwischen 0,74 bis 0,79 Proz.

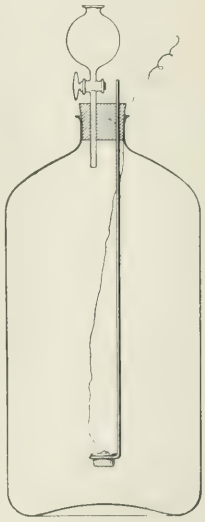
Die Schwefelbestimmung in verschiedenen Braunkohlen ergab:

1.	Kohle I in der Gasflasche . .	0,74,	nach Eschke . .	0,66
2.	„ II „ „ „ . .	0,86,	„ „ . .	0,85
3.	„ III „ „ „ . .	0,95,	„ „ . .	0,91

Die Resultate zeigen, daß die vorhandenen Differenzen vollständig innerhalb der nicht zu umgehenden Versuchsfehler liegen, so daß die Methode in bezug auf Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig läßt.

Graefe hat gefunden, daß man die elektrische Zündung entbehren kann, wenn man einen längeren Zwirnsfaden anwendet, den man direkt mit einem Streichhölzchen entzündet, und daß man ganz zweckmäßig an Stelle des Bromwassers eine 10 proz. Lösung von Natriumsuperoxyd verwenden kann. Fig. 162 zeigt die Anordnung. Eine etwa 10 Liter große gewöhnliche Glasflasche kann mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden, der einen kleinen Kugelhahntrichter und einen starken Eisendrahtträger enthält. Zum Verbrennen von Flüssigkeiten verwendet man entweder ein trichterförmig zusammengefaltetes Platinblech, in welches man etwas Watte oder ein Absorptionsblöckchen gebracht hat, oder ein kleines Töpfchen aus Silber oder Platin. Kohlen kann man ganz gut in einem Tonschälchen verbrennen, wie es im vorigen Kapitel beschrieben worden ist.

Fig. 162.



Man verfährt in der Weise, daß man zunächst die Flasche aus einem Vorratsbehälter mit Sauerstoff füllt und mit einem leicht herausnehmbaren Kork schließt. Man bringt dann in den Kugeltrichter 20 ccm der 10 proz. Natriumsuperoxydlösung und auf das Verbrennungsschälchen die zu untersuchende Substanz. Ist es ein fester Körper, so hat man vorher einen etwa 50 cm langen Zwirnsfaden eingepreßt, ist es eine Flüssigkeit, so legt man den Faden in das Schälchen und hält ihn an dem Gummistopfen mit der Hand. Man lüftet dann den Stopfen, der die Flasche verschließt, senkt das Verbrennungsschälchen in die Flasche und entzündet dann den Zwirnsfaden mit einer Flamme, worauf man den Gummistopfen sofort fest in die Flasche eindrückt. Der Zwirnsfaden brennt im Sauerstoff sehr leicht bis ins Verbrennungsschälchen und entzündet die zu untersuchende Substanz. Nachdem die Flasche sich etwas abgekühlt hat, läßt man das Natriumsuperoxyd einfließen und wartet, bis alle Nebel in der Flasche verschwunden sind, worauf man die Schwefelsäure in der im vorhergehenden beschriebenen Weise bestimmt.

Dreizehnter Abschnitt.

Die Gaslaterne,

ein Apparat zur Kontrolle von Gasprozessen, insbesondere zur Beaufsichtigung von Feuerungen.

In vielen Fällen ist es Aufgabe des Technikers, einen Gasprozeß in möglichst gleichmäßiger Weise für längere Zeit durchzuführen; es liegt darum ein großes Bedürfnis vor, einen einfachen, billigen Apparat zu besitzen, der sofort Änderungen in der Zusammensetzung der Gase zu erkennen gestattet. Zu diesen Arbeiten gehört vor allen Dingen die Handhabung der Feuerungen. Da die Verbrennung der Kohlen bei allen technischen Anlagen mit Luft vorgenommen werden muß, so sind große Wärmeverluste unumgänglich, wenn man nicht sorgfältig darauf achtet, daß unnötige Überschüsse derselben vermieden werden. Überschüssige Luft bedingt einerseits, daß die Temperatur der Flamme niedriger wird, andererseits, daß sehr beträchtliche Wärmemengen durch die Gase in den Schornstein geführt werden. Da die Luft nur 20,92 Proz. Sauerstoff enthält, so wird für jedes unnötig zugeführte Volumen desselben beinahe die vierfache Menge von Stickstoff in Frage kommen. Hieraus erklärt es sich, warum die Wärmeverluste infolge zu starker Luftzuführung so enorm groß werden. Während an keiner Kesselanlage Wasserstandszeiger und Manometer fehlen darf, findet man nur an sehr wenigen Kesselfeuerungen Einrichtungen, die die Zusammensetzung der Feuergase zu kontrollieren gestatten, trotzdem dieselben für einen wahrhaft ökonomischen Betrieb gar nicht entbehrt werden können. Der Grund ist wohl darin zu suchen, daß es lange Zeit keinen billigen Apparat gab, welcher in gleicher Einfachheit, wie etwa ein Manometer, durch einen flüchtigen Blick jederzeit sofort Aufschluß über den Zustand der Flamme gestattet. Zurzeit bedient man sich zur Kontrolle der Feuerungen entweder eines gasanalytischen Apparates oder einer sogenannten Gaswage. Die Apparate zur

Gasanalyse erfordern stets einige Minuten Zeit, ehe man das Resultat derselben erhält; die Gaswagen arbeiten zwar schneller, sind aber feine, ziemlich teuere Apparate, so daß man sich in der Mehrzahl der Fälle nicht zu deren Anschaffung entschließt.

Im nachfolgenden soll eine Einrichtung beschrieben werden, welche gestattet, mit Leichtigkeit sofort den Zustand eines Feuers oder eines Prozesses, bei welchem Gase auftreten, zu beurteilen; dieselbe gründet sich auf die Eigenschaft einer Flamme, je nach dem Sauerstoffgehalt eines Gasgemisches ihre Größe zu ändern.

Bei allen den auf S. 331 erwähnten Einrichtungen von Mallard u. a. war das Bestreben danach gerichtet, möglichst geringe Quantitäten von etwa vorhandenem Sumpfgas noch nachweisen zu können. Der in Frage kommende Apparat gestattet, die Flammen zur Bestimmung großer Quantitäten von Gasen, die der Luft beigemischt sind, zu verwenden. Der einfache Versuch lehrt, daß jede Flamme ihre Form sofort ändert, wenn die sie umgebende Atmosphäre in ihrer Zusammensetzung wechselt. Führt man einer Flamme die Verbrennungsgase eines Ofens zu, so wird dieselbe lang, sie verliert ihre Leuchtkraft und erlischt schließlich, wenn der Sauerstoffgehalt unter $12^1/_2$ Proz. sinkt. Da gut geführte Feuer gewöhnlich 12 bis 15 Proz. Kohlensäure enthalten, so versteht es sich von selbst, daß man eine Flamme nicht in den Rauchgasen derselben brennen lassen kann. Trifft man jedoch eine Einrichtung, so daß die zu untersuchenden Flammgase eines Ofens mit so viel Luft gemischt werden, daß selbst bei den höchsten Kohlensäuregehalten, die die betreffende Feuerung zu erzeugen vermag, kein Verlöschen der Flamme eintritt, so kann man die Länge der Flamme benutzen, um den Gehalt der Rauchgase an Kohlensäure zu beurteilen. Ganz das gleiche ist auch bei anderen Gasprozessen möglich.

Fig. 163 (a. f. S.) zeigt eine derartige Anordnung, die ohne Schwierigkeiten hergestellt werden kann.

A ist eine Rohrleitung, welche hinter dem Schieber in den Schornstein geführt ist.

B ist eine Rohrleitung, welche die Rauchgase zuführt.

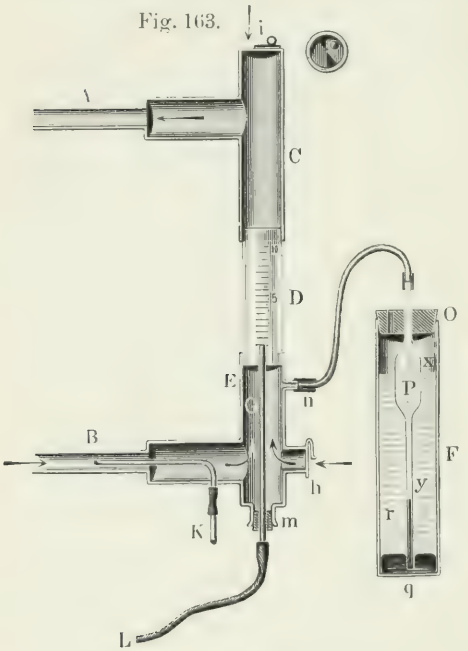
Es ist zweckmäßig, die Rauchgase am Ende der Flamme zu entnehmen, womöglich, ehe dieselben große Strecken gemauerter Kanäle passiert haben, da Mauerwerk niemals dicht ist, vielmehr stets große Quantitäten Luft durchläßt. Bei Flammrohrkesseln

setze man das Absaugerohr direkt am Ende des Flammrohres, etwa in die Mitte desselben, ein.

Da die Flamme stets mehr oder weniger Flugasche mit sich führt, so mache man das letzte Stück des Absaugerohres etwa 4 cm weit und richte es so ein, daß man nach Öffnen einer Verschraubung mittels eines Eisenstabes die Asche von Zeit zu Zeit herausstoßen kann.

C und *E* sind zwei Rohrkniestücke, welche durch den graduierten Glaszylinder *D* miteinander verbunden werden.

Fig. 163.



G ist eine dünne Röhre, die in eine ganz dünne Spitze ausläuft.

Die Röhre *G* steht durch einen Gummischlauch mit einer Gasleitung in Verbindung und ist mittels eines Stopfens in dem Stutzen *m* befestigt.

Bei *h* und *i* sind Rosettenschieber angeordnet, welche gestatten, beliebige Mengen von Luft einzulassen.

Bei *n* ist eine ganz dünne Bleiröhre eingesetzt, die den Apparat mit dem Zugmesser *F* in Verbindung bringt. Den Zugmesser *F* stellt man zweckmäßig nach dem von Kretz angegebenen Prinzip her; er besteht aus einem Standzylinder, in welchem mittels des Stopfens *O* die Pipette *P* eingesetzt ist. Der Stopfen *O* darf den Zylinder nicht luftdicht abschließen. Bringt man in den Standzylinder eine etwa 4 cm hohe Schicht *q* eines Gemisches eines schweren Paraffinöles mit so viel Schwefelkohlenstoff, daß dasselbe gerade im Wasser untersinkt, und überschichtet man dieses dann mit Wasser, so hat man einen Druckmesser von sehr großer Empfindlichkeit. Vermindert sich nämlich der Druck in der Pipette *P*, so wird das darin befindliche Wasser sich um eine

geringe Höhe heben, das die Pipette unten abschließende Paraffinöl wird aber eine in dem Verhältnis größere Verschiebung erleiden, in welchem der Querschnitt des Pipettenkörpers bei x zum Querschnitt der Pipettenröhre bei y steht. An einem solchen Druckmesser können mit Leichtigkeit Hundertstel eines Millimeters Wasserdruck abgelesen werden.

Die Handhabung des Apparates geschieht wie folgt: Man zieht zunächst die Röhre G aus dem Apparat und zündet an deren Spitze das durch den Schlauch L zugeführte Gas an.

Zur Speisung der Flamme kann gewöhnliches Leuchtgas, Wassergas, Luftgas oder Wasserstoff verwendet werden. Man kann auch an Stelle der Gasflammen Kerzen oder Öllampen brauchen, nur wird der Apparat viel weniger empfindlich.

Nachdem man die Rosettenschieber i und h völlig geöffnet hat, führt man die Flamme in den Apparat ein und stellt nun dieselbe durch passendes Schließen oder Öffnen des Gashahnes auf eine bestimmte Höhe ein. Sollte der Druckmesser bei geöffneten Rosettenschiebern nicht im Gleichgewicht stehen, so erreicht man dies durch Eingießen von etwas Wasser in die Pipette P oder in den Zylinder F. Um den Apparat zu justieren, stellt man die Luftzuführungsklappen oder -schieber der fraglichen Feuerung so, daß ein Maximum von Kohlensäure entstehen muß, d. h. man schließt dieselben so weit, als dies möglich ist, ohne ein Verlöschen des Feuers herbeizuführen. Hierauf schließt man die Rosette i und stellt mit der Rosette h dann nach und nach den Luftzutritt ab, bis die Flamme eben erlischt. Diese Stellung der Rosette wird markiert, gleichzeitig mittels eines Gasuntersuchungsapparates bei K eine Gasprobe entnommen und analysiert.

Man öffnet dann die Rosette i und h aufs neue, bringt das Feuer in den Zustand des gewöhnlichen Betriebes, führt dann die frisch entzündete Flamme ein, schließt die Rosette i ganz und die Rosette h bis beinahe zur Marke und ist dann in der Lage, an der Skala des Zylinders die Änderungen der Flammenhöhe direkt beobachten zu können, wobei man durch teilweises Öffnen oder Schließen der Rosette i den Zugmesser F immer auf gleicher Höhe hält. Vermöge einiger Analysen der bei K entnommenen Flammgase gelingt es leicht, rein empirisch die Kohlensäuregehalte zu ermitteln, welche den verschiedenen Flammenhöhen entsprechen.

Die Anwendung der beschriebenen Einrichtung ist aber keineswegs auf die Kontrolle der Feuerungen beschränkt, man kann vielmehr, vorausgesetzt, daß man den Apparat nur aus entsprechendem Material herstellt, die Gase von Sulfatöfen, Chlorentwicklern, Schwefelbrennern usw. kontrollieren, da sie alle die Eigenschaft gemeinsam haben, auf die Flammenhöhe eines Gases oder einer Lampe zu wirken. Es sind so Apparate von ungemeiner Einfachheit gegeben, welche den großen Vorzug besitzen, daß sie selbst in einem ganz dunklen Raume sichtbar sind. Während bei Anwendung von Gasflammen dieselben entsprechend dem Steigen der unbrennbaren Bestandteile länger werden, findet bei Kerzen und Lampen gerade das Umgekehrte statt. Die Flammen der letzteren produzieren dann weniger Wärme, infolge davon wird weniger Brennmaterial vergast und infolge davon wird die Flamme kleiner.

Nach längerer Erfahrung an der Kesselanlage des Laboratoriums in Dresden eignen sich Gasflammen am besten für den fraglichen Zweck; bedeutend empfindlicher sind jedoch Flammen, die mit Wasserstoff gespeist werden.

Vierzehnter Abschnitt.

Volumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen.

Anläßlich einer vergleichenden Untersuchung[1]) der verschiedenen Methoden, die zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen vorgeschlagen worden sind, hat der Verfasser eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet, den vorhandenen Kohlenstoff volumetrisch zu bestimmen.

Während beim Auflösen von kohlenstoffhaltigem Eisen in Säuren, Kupfervitriol oder Chromsäure und Schwefelsäure immer ein Teil des Kohlenstoffs als Kohlenwasserstoff entwickelt wird, hat der Verfasser gezeigt, daß es bei Behandlung von Eisen mit Chromsäure und Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas Quecksilber möglich ist, den Auflösungsprozeß so vorzunehmen, daß keine Spuren von Kohlenwasserstoffen entstehen, vielmehr die Gesamtmenge des Kohlenstoffs als Kohlensäure gasförmig entwickelt werden kann.

Prinzip der Methode: Etwa 0,5 g Eisen werden bei Gegenwart von etwa 2,3 g metallischem Quecksilber in einer Mischung von Chromsäure, Schwefelsäure und Wasser im luftverdünnten Raume gelöst, das dabei gebildete Gemisch von Luft, Sauerstoff (aus der Chromsäure beim Kochen mit Schwefelsäure entwickelt) und Kohlensäure wird gemessen, die Kohlensäure durch Absorption mit Natronlauge volumetrisch bestimmt.

Zur Ausführung der Reaktion dient entweder der S. 54 angegebene Apparat (Fig. 41), oder die S. 336 gezeichnete Einrichtung (Fig. 139).

Die dabei notwendigen Lösungen werden in der im nachfolgenden angegebenen Weise bereitet:

---

[1]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes.

1. Chromsäurelösung I.

Da die Fabrikanten von Chromsäure zum besseren Verschluß der Aufbewahrungsgefäße die Glasstöpsel äußerlich mit Paraffin zu übergießen pflegen und man bei käuflichen Präparaten nie sicher ist, daß nicht zufällig Staub von organischen Substanzen hineingekommen ist, so ist es das beste, sich die Chromsäure selbst darzustellen.

Man löst zu diesem Zwecke unter Erwärmen 300 g käufliches doppeltchromsaures Kali in 500 ccm Wasser und 420 ccm konzentrierter Schwefelsäure.

Ist die Auflösung erfolgt, so läßt man 12 Stunden stehen, gießt nach dieser Zeit die klare Lösung von dem inzwischen auskristallisierten sauren schwefelsauren Kali ab und wäscht die Kristalle mit 10 bis 12 ccm Wasser ab.

Die Lösung wird hierauf auf 80 bis 90° erwärmt, mit 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und so viel Wasser versetzt, daß die anfangs ausgeschiedenen roten Flocken von gefällter Chromsäure sich wieder klar lösen, hierauf bis zur Bildung einer Kristallhaut eingedampft, dann 12 Stunden stehen gelassen und die abgeschiedene Chromsäure auf einem Platinkonus in einem Trichter einfach scharf abgesaugt. Die Mutterlauge wird nochmals bis zur Kristallhaut ganz vorsichtig eingedampft und ein zweites Mal kristallisieren gelassen. Erhitzt man zu stark beim Eindampfen, so bildet sich unter Sauerstoffentwickelung schwefelsaures Chromoxyd. Es muß selbstverständlich der Zutritt irgendwelchen Staubes möglichst vermieden werden.

100 g der so dargestellten Chromsäure (die natürlich noch etwas anhaftende Schwefelsäure und saures schwefelsaures Kali enthält) werden in 300 g Wasser und 30 g Schwefelsäure von 1,704 spezifischem Gewicht (die, wie unter 2. beschrieben, dargestellt ist) gelöst.

Das spezifische Gewicht der so dargestellten Lösung soll 1.2 sein. Ist es höher, so enthält dasselbe zu viel Chromsäure, was zu unbequemer Sauerstoffentwickelung beim Lösen des Eisens Veranlassung gibt.

2. Schwefelsäure II.

Spezifisches Gewicht 1,704 bei 16° C entsprechend etwa 78 Proz. H_2SO_4.

Diese wird dargestellt, indem man

1000 ccm höchst konzentrierte Schwefelsäure (die Schwefelsäure braucht jedoch nicht chemisch rein zu sein) mit 500 ccm Wasser und 10 g CrO_3 mischt.

Diese Mischung wird in einem großen Kolben im Sandbade eine Stunde lang zum Kochen erhitzt. Nach Beseitigung der Flamme wird mittels eines Gebläses fünf Minuten lang Luft durchgeblasen, um etwa beim Erhitzen gebildete Kohlensäure zu entfernen. Da die Säure durch das Kochen nicht unerheblich konzentriert wird, so muß dieselbe nachträglich durch Verdünnen mit ganz reinem Wasser auf richtige Konzentration gebracht werden. Zu diesem Zwecke nimmt man nach dem Erkalten das spezifische Gewicht, ermittelt aus einer Tabelle den Gehalt an Schwefelsäure (die Chromsäure läßt man unberücksichtigt) und setzt dann die berechnete Menge Wasser zu. Eine Schwankung von 1 bis 2 Proz. ist dabei ohne Belang für die Analyse.

Handhabung des Apparates.

In ein Wägeröhrchen (Fig. 164) werden etwa 0,5 g des fraglichen, zu untersuchenden Eisens gebracht; das Röhrchen wird genau gewogen. Hierauf schüttet man den Inhalt desselben in den Gasentbindungsapparat II, Fig. 139, S. 336, und bestimmt durch Zurückwiegen des Wägerohres die genaue Menge des angewendeten Materials.

Fig. 164.

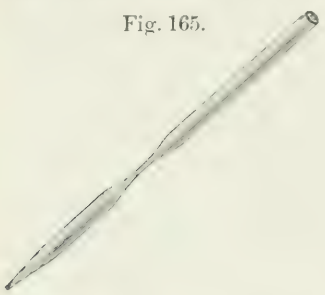
Mittels einer ganz kleinen, aus einer Glasröhre hergestellten Pipette (Fig. 165) bringt man dann etwa 2,3 g Quecksilber in den Auflösungskolben.

Der Apparat wird hierauf in der aus Fig. 139 ersichtlichen Weise zusammengestellt und, nachdem das Meßrohr vollständig mit Quecksilber gefüllt ist, bei geschlossenem Hahn *f* von *k* aus mittels einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe der Kolben luftleer gepumpt. Um sicher zu sein, daß der Apparat ganz luftdicht zusammengesetzt ist, bringt man in den Glockenverschluß *l* etwas Wasser, in das Ansatzrohr *m*

30 ccm Chromsäurelösung I. Hierauf wird Hahn *n* geschlossen und durch vorsichtiges Heben des Ventilrohres *o* der Eintritt der 30 ccm Chromsäurelösung in den Auflösungskolben bewirkt und sofort mit einer ganz kleinen Flamme auf Siedetemperatur erwärmt, nachdem vorher der Liebigsche Kühler in Tätigkeit gesetzt worden ist. Das Sieden erfolgt wegen der Luftverdünnung mit größter Leichtigkeit und wird während 30 Minuten unterhalten. Nach dieser Zeit führt man durch das Ansatzrohr *m* 120 ccm der Schwefelsäure II ein und erhält die Flüssigkeit für fernerweit 30 Minuten im Kochen.

Die Verbindung des Auflösungskolbens mit der Bürette stellt man durch Öffnen des Hahnes *D* erst dann her, nachdem sich aus dem Eisen so viel Kohlensäure entwickelt hat, daß ein Übertritt von Quecksilber aus der Bürette, bewirkt durch die Luftverdünnung im Auflösungskolben, nicht mehr stattfinden kann. Es ist dies gewöhnlich nach dem Zubringen der Schwefelsäure II der Fall.

Fig. 165.



Während sich im Anfang nur Kohlensäure entwickelt, findet, entsprechend der Steigerung der Temperatur, gegen Ende eine ziemlich lebhafte Sauerstoffentwickelung aus der Chromsäure durch die Schwefelsäure statt.

Man denke daran, daß ein mit kochender Schwefelsäure gefüllter Apparat bei etwaigem Springen gefährlich werden kann und versäume darum nicht, die Augen mit einer Brille zu schützen.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die Flamme entfernt, das Ansatzrohr *m* mit destilliertem Wasser gefüllt und nun durch sehr vorsichtiges Öffnen des Ventilrohres *o* so viel Wasser unten in den Auflösungskolben eintreten gelassen, bis das gesamte Gas in das Meßrohr getrieben ist, wobei man jedoch ängstlich vermeidet, daß Flüssigkeit in das Rohr herüberkommt. Sollte das beim Versuch entwickelte Gas, im Falle man ein Meßrohr von der Einrichtung der Fig. 41 gewählt hatte, das Meßrohr nicht bis in den graduierten Teil erfüllen, so läßt man noch so viel Luft hinzutreten, bis dieses der Fall ist.

Das Gesamtgasvolumen wird hierauf gemessen.

Zur Absorption der Kohlensäure wird die Bürette mit einer einfachen Gaspipette für feste und flüssige Reagenzien, Fig. 28, S. 32, die mit einer Lösung von Ätzkali gefüllt ist, verbunden, das entwickelte Gas herübergetrieben, wieder zurückgesaugt und nochmals gemessen.

Die Differenz der beiden Gasmessungen entspricht der entwickelten Kohlensäuremenge.

Mehrfache Versuche lehrten, daß ein einmaliges Übertreiben in die Gaspipette völlig genügt, um die letzte Spur von Kohlensäure zu absorbieren.

Das für die Analyse verwendete Eisen darf nicht in ganz groben Stücken vorhanden sein. Bei Stahl und Graueisen sind die gewöhnlichen Bohrspäne ohne weiteres anwendbar. Bei Spiegeleisen müssen die Stücke in einem Schlagmörser so weit gepulvert werden, daß die ganze Masse durch ein Sieb von 400 bis 500 Maschen pro Quadratzentimeter hindurchgeht.

Beleganalysen.

Nachfolgende Beleganalysen mögen über die Genauigkeit der Methode Aufschluß geben.

Graues Gußeisen I.

0,5045 g Eisen von der Oberfläche eines Graueisenstückes ergab 32,0 ccm Kohlensäure, entsprechend 3,40 Proz. Kohlenstoff.

Der Gasrest, welcher nicht mit Natronhydrat absorbierbar war, mit Wasserstoff verbrannt, ergab keine Spur Kohlensäure.

0,4797 g Eisen vom Inneren des grauen Gußeisens I ergab 28,66 ccm CO_2, entsprechend 3,21 Proz. C,

0,3889 g Eisen vom Inneren des grauen Gußeisens I ergab 23,45 ccm CO_2, entsprechend 3,237 Proz. C,

0,4260 g Eisen vom Inneren des grauen Gußeisens I ergab 25,85 ccm CO_2, entsprechend 3,257 Proz. C.

Spiegeleisen II.

0,2812 g des fein gepulverten Spiegeleisens II, es gingen alle Körner durch ein Sieb von 400 bis 500 Maschen pro Quadratzentimeter, ergab

25,16 ccm CO_2, entsprechend 4,798 Proz. C.

Der Gasrest, welcher nicht mit Natronhydrat absorbierbar war, mit Wasserstoff verbrannt, ergab 0,2 ccm Kohlensäure, welche aus den Kohlenwasserstoffen gebildet worden war.

0,338 g des fein gepulverten Spiegeleisens II ergab 32,37 ccm CO_2, entsprechend 5,131 Proz. C.

Der Gasrest, welcher mit Natronhydrat nicht absorbierbar war, mit H verbrannt, ergab 0,1 ccm Kohlensäure, welche aus den Kohlenwasserstoffen gebildet worden war.

Gußstahl III.

0,7932 g Gußstahl III ergab 13,73 ccm CO_2, entsprechend 0,9282 Proz. C.

Der von Natronhydrat nicht absorbierbare Gasrest ergab nach dem erneuten Überführen über Natronhydrat eine Kontraktion von 0,1 ccm.

0,5730 g Gußstahl III ergab 9,82 ccm CO_2, entsprechend 0,919 Proz. C.

Der von Natronhydrat nicht absorbierbare Gasrest ergab nach dem erneuten Überführen über Natronhydrat eine Kontraktion von 0,1 bis 0,2 ccm.

0,5900 g Gußstahl III ergab 10,42 ccm CO_2, entsprechend 0,947 Proz. C,

0,4945 g Gußstahl III ergab 8,719 ccm CO_2, entsprechend 0,9455 Proz. C,

0,58725 g Gußstahl III ergab 10,12 ccm CO_2, entsprechend 0,9240 Proz. C,

0,605 g Gußstahl III ergab 10,52 ccm CO_2, entsprechend 9,9326 Proz. C.

Flußeisen IV.

0,5292 g Flußeisen IV ergab 1,502 ccm CO_2, entsprechend 0,1523 Proz. C.

Dem Gasrest, welcher 30,9 ccm betrug, wurden 12,7 ccm Wasserstoff zugemischt, dann explodiert. Es ergab

23,3 ccm nach der Explosion,

23,2 ccm nach zweiter Absorption der CO_2,

es waren also keine Kohlenwasserstoffe entwickelt.

Da es in der Natur der Sache liegt, daß bei Messungen der Kohlensäure leicht etwas niedrigere Resultate gefunden werden als bei Wägungen, so sind im nachfolgenden noch zwei Analysen des Vergleichsflußstahles mitgeteilt, bei welchen eine größere Quantität Stahl genau in der beschriebenen Weise mit Quecksilber, Chromsäure und Schwefelsäure gelöst wurde, die gebildete Kohlensäure jedoch nicht gemessen, sondern gewogen worden ist.

2,5155 g Flußstahl ergaben 0,098 g CO_2, entsprech. 1,06 Proz. C,

2,5173 g Flußstahl ergaben 0,0928 g CO_2, entsprech. 0,95 Proz. C.

Schließlich muß besonders hervorgehoben werden, daß gewisse Eisensorten, wie z. B. Spiegeleisen, sich schlecht in der Mischung von Chromsäure und Schwefelsäure lösen, in welchem Falle die Berzelius-Wöhlersche Chlormethode den Vorzug hat, da man, ohne irgend welche Sorgfalt auf ein gutes Zerkleinern verwenden zu müssen, dieselbe zur Ausführung bringen kann.

Es sei ferner erwähnt, daß man bei der von dem Verfasser vorgeschlagenen Methode natürlich als Meßgefäß irgend welchen anderen Apparat, z. B. eine gewöhnliche Gasbürette oder ein Nitrometer, nehmen kann, wenn man die Unkosten der Anschaffung umgehen will und einen anderen derartigen Apparat zur Hand hat. Auch ist es durchaus möglich, die Kohlensäure durch Wägung zu bestimmen, die Meßapparate also ganz und gar zu umgehen, nur muß man dann mit größeren Quantitäten arbeiten, da die Wägung in diesem Falle, wo so große Gefäße, wie die gebräuchlichen Kaliapparate in Frage kommen, längst nicht so genau wie die Messung ist.

Fünfzehnter Abschnitt.

Volumetrische Wertbestimmung von Chlorkalk, Braunstein, Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd.

G. Lunge[1]) hat vorgeschlagen, in dem von ihm konstruierten Volumeter die Wertbestimmungen von Braunstein, Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat vorzunehmen, die nach seinen Angaben im nachfolgenden wiedergegeben sind.

Die sämtlichen Reaktionen lassen sich mit großer Leichtigkeit und Genauigkeit in dem S. 53 beschriebenen Apparate, Fig. 40, ausführen.

Wertbestimmung von Chlorkalk.

Die Methode beruht darauf, daß unterchlorigsaure Salze, mit Wasserstoffsuperoxyd gemischt, augenblicklich ihren aktiven Sauerstoff hergeben, ebenso wie das Wasserstoffsuperoxyd selbst, so daß man stets genau die doppelte Menge Sauerstoff von derjenigen erhält, welche den nicht im Überschuß befindlichen, der beiden aufeinander reagierenden Substanzen, entsprechend der Gleichung

$$CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2,$$

als aktiven Sauerstoff enthielt. Man kann mithin Chlorkalk usw. durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd von unbekanntem Gehalt oder Wasserstoffsuperoxyd durch überschüssigen Chlorkalk analysieren.

Man stellt in gewöhnlicher Weise eine (trübe) Chlorkalklösung von 10 g Substanz in 250 ccm Wasser her, pipettiert dann 5 ccm (= 0,2 g Chlorkalk) heraus und läßt sie in das Fläschchen *q* des Gasentbindungsapparates, Fig. 40. In das innere Röhrchen *o* gibt man eine jedenfalls überschüssige Menge von Wasserstoffsuper-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1885, S. 1872; ebendaselbst 1886, S. 868; Zeitschr. f. angewandte Chemie 1890, S. 6.

oxyd; hierzu werden 2 ccm des käuflichen Artikels genügen, welche ja nahezu sein 10 faches Volumen an aktivem Sauerstoff enthält. Diese Menge braucht nicht genau gemessen zu werden; der Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds braucht nicht bekannt zu sein.

Hierauf füllt man das Meßrohr bis beinahe an die Erweiterung mit Quecksilber, steckt das Gasentbindungsfläschchen an die Bürette, stellt es in das Becherglas *C* und stellt den Apparat dann so ein, daß das Quecksilber im Manometerrohr *B* im Gleichgewicht ist, worauf man das Anfangsvolumen abliest. Dann läßt man durch Neigen der Gasentbindungsflasche das Wasserstoffsuperoxyd auf den Chlorkalk fließen, schüttelt zwei Minuten lang um, stellt das Fläschchen wieder in das Becherglas mit Wasser und liest an der Gasbürette die eingetretene Volumvermehrung ab.

Da bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf den Chlorkalk sich die doppelte Menge des Sauerstoffs, der im Chlorkalk vorhanden ist, entwickelt, so kommen auf je 2 Vol. Sauerstoff 2 Vol. bleichendes Chlor. Mithin ist der entwickelte Sauerstoff ohne Halbierung das direkte Maß für das aktive Chlor des Bleichkalkes, d. h. jedes Kubikzentimeter des entwickelten Gases entspricht einem Kubikzentimeter Chlorgas.

Wiegt man 7,917 g Chlorkalk ab, löst denselben in 250 ccm und verwendet man 5 ccm der Lösung, so bedeutet jedes Kubikzentimeter des entwickelten Gases 2 Proz. Chlor.

Lunge gibt ferner an, daß die Wasserstoffsuperoxydlösung, um richtige Werte zu geben, nicht zu konzentriert sein darf, 1 ccm des Wasserstoffsuperoxyds darf nicht mehr als 7 ccm Sauerstoff mit einem Überschuß an Chlorkalk geben, wenn man richtige Werte erhalten will. Man mache die Ablesungen immer sofort, da das Wasserstoffsuperoxyd für sich allmählich geringe Quantitäten Sauerstoff entwickelt.

Wertbestimmung von Braunstein.

Die Braunstein-Analyse wird so ausgeführt, daß man den feinst gepulverten Braunstein in den äußeren Raum des Zersetzungsfläschchens, Fig. 40, S. 53, bringt, hier zuerst mit etwas verdünnter Schwefelsäure schüttelt, um etwa vorhandene Carbonate zu zersetzen, dann die nötige Menge Wasserstoffsuperoxyd in das innere Röhrchen gießt, hierauf das Fläschchen schließt, die Gasbürette so einstellt, daß das Quecksilber im Meßrohre bei der Ablesung

in der Nähe der Erweiterung derselben steht und das Anfangsvolumen durch Ablesung bestimmt, dann durch Neigen die Substanz mit dem Wasserstoffsuperoxyd zusammenbringt und so lange schüttelt, bis die Farbe des Rückstandes zeigt, daß aller Braunstein zersetzt ist. Bei Weldonschlamm findet das augenblicklich statt.

Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2.$$

Mithin entspricht, da nur die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs auf Rechnung des Braunsteins kommt, jedes Kubikzentimeter Sauerstoff: 0,003897 g MnO_2. Wägt man also 0,3897 g Braunstein zu jeder Probe aus, so zeigt die Zahl der Kubikzentimeter des entwickelten Sauerstoffs sofort den Prozentgehalt des Erzes an MnO_2 an.

Wertbestimmung einer Chamäleonlösung.

Zu diesem Zwecke braucht man nur in das Zersetzungsgefäß des Apparates, Fig. 40, S. 53, eine Pipettenfüllung der fraglichen Chamäleonlösung zu bringen und diese mit einer überschüssigen Menge von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von ziemlich viel freier Schwefelsäure zu zersetzen, worauf sofort der gesamte aktive Sauerstoff des Chamäleons, zugleich mit einer genau gleichen Menge aus dem Wasserstoffsuperoxyd stammenden, als gewöhnlicher Sauerstoff frei wird.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3HSO_4 = 8H_2O + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2.$$

Da 1 ccm Sauerstoff 1,43003 mg wiegt, so zeigt jedes Kubikzentimeter bei 0° und 760 mm Druck gemessenes Gas 2,8243 mg $KMnO_4$ an, nach der Gleichung:

$$KMnO_4 : 50 = 158 : 80 = x : 1{,}43003.$$

Will man etwa 50 ccm entwickeltes Gas erhalten, so hat man etwa 40 ccm Zehntelnormalpermanganatlösung zu nehmen.

Die

Wertbestimmung des Wasserstoffsuperoxyds

wird in ganz der gleichen Weise ausgeführt, nur nimmt man einen Überschuß von Kaliumpermanganat.

Da 1 ccm Sauerstoff 1,43003 mg wiegt, so entspricht jedes Kubikzentimeter Sauerstoff, bei 0° und 760 mm Druck gemessen, 1,5194 mg H_2O_2, nach der Gleichung:

$$H_2O_2 + O_2 = 34 : 32 = x : 1{,}43003.$$

Von etwa 2 Proz. käuflichem Wasserstoffsuperoxyd braucht man demnach 3 bis 4 ccm, um etwa 50 ccm Gas zu entwickeln.

In ganz ähnlicher Weise lassen sich durch die entstehenden Gasentwickelungen Überschwefelsäure, Überchromsäure, Überkohlensäure, Überjodsäure, Überchlorsäure, Zinkstaub, Ferrum reductum, Bleisuperoxyd, Ferricyankalium usw. bestimmen.

Natriumsuperoxyd.

Nach Threhbutt und Grossmann kann man Natriumsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von $Co(NO_3)_2$ vollständig zersetzen.

Auf 0,5 g Na_2O_2 nimmt man 15 ccm zehnfach verdünnte Schwefelsäure.

Auf 0,8 bis 0,9 g 18 ccm zehnfach verdünnte Schwefelsäure und drei Tropfen einer gesättigten Lösung von Kobaltnitrat. Der Zusatz der Schwefelsäure soll langsam unter Umschwenken erfolgen.

Man kann den Versuch zweckmäßig in dem in Fig. 40 abgebildeten Apparat vornehmen, den man durch Einstellen in Wasser auf konstante Temperatur bringt.

Calciumcarbid.

Calciumcarbid kann man mit mit Acetylen gesättigtem Wasser zersetzen, und durch Messung in dem in Fig. 40 abgebildeten Apparat bestimmen.

Natriumamalgam.

Natriumamalgam kann man mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen und im Apparat Fig. 40 bestimmen. Man läßt den Apparat voll Luft und bestimmt nur die Volumvermehrung, die durch die Gasentwickelung entsteht.

Zinkstaub.

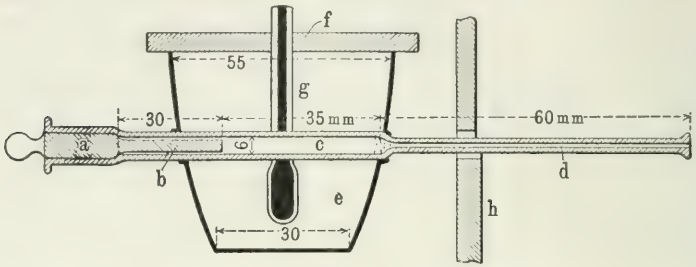
Zinkstaub ist in gleicher Weise in dem in Fig. 40 abgebildeten Apparat analysierbar.

Bestimmung der Kohlensäure im Natriumbicarbonat.

Lunge hat einen sehr einfachen Apparat beschrieben, um die Kohlensäure im Natriumbicarbonat zu bestimmen (Fig. 166).

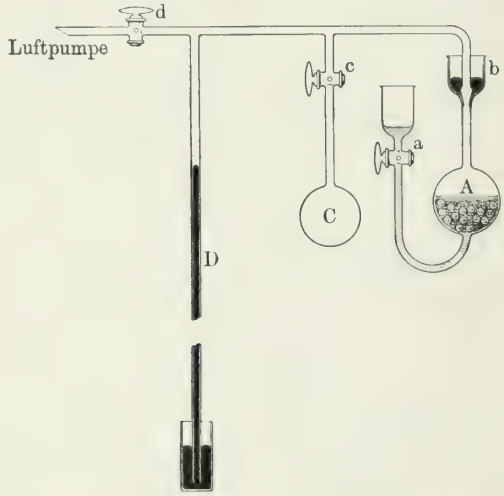
Eine Glasröhre von 65 mm Länge und 6 mm lichter, innerer Weite ist an der einen Seite erweitert und mit einem ein-

Fig. 166.



geschliffenen Stöpsel verschlossen, an der anderen Seite geht sie in ein Kapillarrohr über. Ein locker eingesetzter Glasstab *b* vermindert den bei den Versuchen nicht in Frage kommenden

Fig. 167.



toten Raum. Die Glasröhre steckt in einem eisernen Tiegel, in dessen Wandung man zwei passende Löcher gebohrt hat.

Ein durch ein Stück Asbestpappe gehaltenes Thermometer gestattet die Temperatur im Tiegel zu bestimmen.

Zum Versuch wiegt man die Glasröhre, in die man vorher etwas Asbest gebracht hat, um die Kapillare vor dem Eindringen des Bicarbonates zu schützen.

Nachdem man ungefähr 0,85 g $NaHCO_3$ in die Röhre geschüttet hat, wird diese mit dem Glasstab *b* und dem Glasstopfer *a* verschlossen und wieder gewogen.

Sie wird dann in den Tiegel gebracht und mit einem geeigneten Meßapparat verbunden. Erhitzt man den Tiegel soweit, daß das Thermometer eine Temperatur von 260 bis 270° anzeigt, so entspricht die so ausgetriebene Kohlensäure der Kohlensäure, die über den Betrag des Na_2CO_3 vorhanden ist. Macht man die übrige Kohlensäure mit einer Säure frei, so hat man den Gesamtgehalt an CO_2, was in dem in Fig. 167 gezeichneten Apparat geschehen kann. Die Messungen müssen nach der Abkühlung des Apparates geschehen.

1 ccm CO_2 von 0° und 760 mm Druck entspricht

0,00196 g CO_2 oder 0,0075 g $NaHCO_3$.

Gutes Natriumbicarbonat muß wenigstens 50 Proz. enthalten.

Methode zur Bestimmung kleiner Quantitäten von Kohlensäure.

A. D. Hall und E. J. Rusell[1]) haben einen Apparat Fig. 167 angegeben, mit dem es möglich ist, kleine Quantitäten von mit Säuren entwickelbaren Gasen zu bestimmen. Der Apparat wurde konstruiert, um kleine Quantitäten von CO_2 in Ackererden nachzuweisen. Man verfährt dabei in der Weise, daß man in die Kugel *A* die fragliche Erde zusammen mit einer großen Anzahl von Glaskugeln oder runden Kieselsteinen bringt. Hierauf wird der ganze Apparat bei geöffneten Hähnen *c* und *d* ausgepumpt und dann der Druck an dem Barometerrohr *D* abgelesen. Man schließt dann *c* und *d* und läßt nun durch den Hahn *a* verdünnte Schwefelsäure ein, die man durch Umschwenken in innige Berührung mit der Substanz bringt. Wenn der Apparat konstante Temperatur und Druck angenommen hat, liest man den Druck wieder ab, öffnet hierauf den Hahn *c* und macht eine dritte Ablesung. Vorausgesetzt, daß das Volumen des Gefäßes *C* genau bekannt ist, kann man dann das Volumen des entwickelten Gases berechnen.

[1]) Transactions of the Chemical Society 81, 82 (1902).

Bezeichnet man die erste Ablesung an der Barometerröhre mit R, die zweite mit R_1 und die dritte mit R_2, den Barometerstand mit P, die Tension des Wasserdampfes im Gefäß A mit a, so hat die im Apparat enthaltene Luft das Volumen $(A + C)$ $(P - R - a)$. Der Hahn c ist dann geschlossen und x Vol. Kohlendioxyd werden entwickelt, es gilt dann die Gleichung, wenn K das Volumen von CO_2 ist, welches in der Flüssigkeit, die in A ist, sich löst:

$$x + A(P - R - a) = A(P - R_1 - a) + K(R - R_1)$$

$$(1) \qquad \frac{x}{R - R_1} = A + K.$$

Wenn man dann das Gas nach C expandieren läßt, so gilt

$$x + (A + C)(P - R - a) = (A + C)(P - R_2 - a) + K(R - R_2)$$

$$(2) \qquad \frac{x}{R - R_2} = A + C + K.$$

Die Gleichungen (1) und (2) voneinander abgezogen ergibt:

$$x = \frac{C(R - R_1)(R - R_2)}{R_2 - R_1}.$$

Die so erhaltenen Werte sind genau, wenn die entwickelte Gasmenge gering ist.

I. Internationale Atomgewichte 1912.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodymium	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Baryum	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,000
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,10
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,6
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,4
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Cäsium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	119,0
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72.5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	3,99	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium	114,8	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174,0	Yb	Ytterbium	172,0
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

II. Tafel der Tension des Wasserdampfes

für die Temperaturen von $-2°$ bis $+35°$C, nach Regnault.

°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm
−2,0	3,955	+2,0	5,302	+6,0	6,998	+10,0	9,165
1,9	3,985	2,1	5,340	6,1	7,047	10,1	9,227
1,8	4,016	2,2	5,378	6,2	7,095	10,2	9,288
1,7	4,047	2,3	5,416	6,3	7,144	10,3	9,350
1,6	4,078	2,4	5,454	6,4	7,193	10,4	9,412
1,5	4,109	2,5	5,491	6,5	7,242	10,5	9,474
1,4	4,140	2,6	5,530	6,6	7,292	10,6	9,537
1,3	4,171	2,7	5,569	6,7	7,342	10,7	9,601
1,2	4,203	2,8	5,608	6,8	7,392	10,8	9,665
1,1	4,235	2,9	5,647	6,9	7,442	10,9	9,728
1,0	4,267	3,0	5,687	7,0	7,492	11,0	9,792
0,9	4,299	3,1	5,727	7,1	7,544	11,1	9,857
0,8	4,331	3,2	5,767	7,2	7,595	11,2	9,923
0,7	4,364	3,3	5,807	7,3	7,647	11,3	9,989
0,6	4,397	3,4	5,848	7,4	7,699	11,4	10,054
0,5	4,430	3,5	5,889	7,5	7,751	11,5	10,120
0,4	4,463	3,6	5,930	7,6	7,804	11,6	10,187
0,3	4,497	3,7	5,972	7,7	7,857	11,7	10,255
0,2	4,531	3,8	6,014	7,8	7,910	11,8	10,322
0,1	4,565	3,9	6,055	7,9	7,964	11,9	10,389
0,0	4,600	4,0	6,097	8,0	8,017	12,0	10,457
+0,1	4,633	4,1	6,140	8,1	8,072	12,1	10,526
0,2	4,667	4,2	6,183	8,2	8,126	12,2	10,596
0,3	4,700	4,3	6,226	8,3	8,181	12,3	10,665
0,4	4,733	4,4	6,270	8,4	8,236	12,4	10,734
0,5	4,767	4,5	6,313	8,5	8,291	12,5	10,804
0,6	4,801	4,6	6,357	8,6	8,347	12,6	10,875
0,7	4,836	4,7	6,401	8,7	8,404	12,7	10,947
0,8	4,871	4,8	6,445	8,8	8,461	12,8	11,019
0,9	4,905	4,9	6,490	8,9	8,517	12,9	11,090
1,0	4,940	5,0	6,534	9,0	8,574	13,0	11,162
1,1	4,975	5,1	6,580	9,1	8,632	13,1	11,235
1,2	5,011	5,2	6,625	9,2	8,690	13,2	11,309
1,3	5,047	5,3	6,671	9,3	8,748	13,3	11,383
1,4	5,082	5,4	6,717	9,4	8,807	13,4	11,456
1,5	5,118	5,5	6,763	9,5	8,865	13,5	11,530
1,6	5,155	5,6	6,810	9,6	8,925	13,6	11,605
1,7	5,191	5,7	6,857	9,7	8,985	13,7	11,681
1,8	5,228	5,8	6,904	9,8	9,045	13,8	11,757
1,9	5,265	5,9	6,951	9,9	9,105	13,9	11,832

(Fortsetzung der Tabelle von voriger Seite.)

°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm
+ 14,0	11,908	+ 18,0	15,357	+ 22,0	19,659	+ 26,0	24,988
14,1	11,986	18,1	15,454	22,1	19,780	26,1	25,138
14,2	12,064	18,2	15,552	22,2	19,901	26,2	25,288
14,3	12,142	18,3	15,650	22,3	20,022	26,3	25,438
14,4	12,220	18,4	15,747	22,4	20,143	26,4	25,588
14,5	12,298	18,5	15,845	22,5	20,265	26,5	25,738
14,6	12,378	18,6	15,945	22,6	20,389	26,6	25,891
14,7	12,458	18,7	16,045	22,7	20,514	26,7	26,045
14,8	12,538	18,8	16,145	22,8	20,639	26,8	26,198
14,9	12,619	18,9	16,246	22,9	20,763	26,9	26,351
15,0	12,699	19,0	16,346	23,0	20,888	27,0	26,505
15,1	12,781	19,1	16,449	23,1	21,016	27,1	26,663
15,2	12,864	19,2	16,552	23,2	21,144	27,2	26,820
15,3	12,947	19,3	16,655	23,3	21,272	27,3	26,978
15,4	13,029	19,4	16,758	23,4	21,400	27,4	27,136
15,5	13,112	19,5	16,861	23,5	21,528	27,5	27,294
15,6	13,197	19,6	16,967	23,6	21,659	27,6	27,455
15,7	13,281	19,7	17,073	23,7	21,790	27,7	27,617
15,8	13,366	19,8	17,179	23,8	21,921	27,8	27,778
15,9	13,451	19,9	17,285	23,9	22,053	27,9	27,939
16,0	13,536	20,0	17,391	24,0	22,184	28,0	28,101
16,1	13,623	20,1	17,500	24,1	22,319	28,1	28,267
16,2	13,710	20,2	17,608	24,2	22,453	28,2	28,433
16,3	13,797	20,3	17,717	24,3	22,588	28,3	28,599
16,4	13,885	20,4	17,826	24,4	22,723	28,4	28,765
16,5	13,972	20,5	17,935	24,5	22,858	28,5	28,931
16,6	14,062	20,6	18,047	24,6	22,996	28,6	29,101
16,7	14,151	20,7	18,159	24,7	23,135	28,7	29,271
16,8	14,241	20,8	18,271	24,8	23,273	28,8	29,441
16,9	14,331	20,9	18,383	24,9	23,411	28,9	29,612
17,0	14,421	21,0	18,495	25,0	23,550	29,0	29,782
17,1	14,513	21,1	18,610	25,1	23,692	29,1	29,956
17,2	14,605	21,2	18,724	25,2	23,834	29,2	30,131
17,3	14,697	21,3	18,839	25,3	23,976	29,3	30,305
17,4	14,790	21,4	18,954	25,4	24,119	29,4	30,479
17,5	14,882	21,5	19,069	25,5	24,261	29,5	30,654
17,6	14,977	21,6	19,187	25,6	24,406	29,6	30,833
17,7	15,072	21,7	19,305	25,7	24,552	29,7	31,011
17,8	15,167	21,8	19,423	25,8	24,697	29,8	31,190
17,9	15,262	21,9	19,541	25,9	24,842	29,9	31,369

(Schluß der Tabelle von voriger Seite.)

°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm
+ 30,0	31,548	+ 32,0	35,359	+ 33,0	37,410	+ 34,0	39,565
30,1	31,729	32,1	35,559	33,1	37,621	34,1	39,786
30,2	31,911	32,2	35,760	33,2	37,832	34,2	40,007
30,3	32,094	32,3	35,962	33,3	38,045	34,3	40,230
30,4	32,278	32,4	36,165	33,4	38,258	34,4	40,455
30,5	32,463	32,5	36,370	33,5	38,473	34,5	40,680
30,6	32,650	32,6	36,576	33,6	38,689	34,6	40,907
30,7	32,837	32,7	36,783	33,7	38,906	34,7	41,135
30,8	33,026	32,8	36,991	33,8	39,124	34,8	41,364
30,9	33,215	32,9	37,200	33,9	39,344	34,9	41,595
						35,0	41,827
31,0	33,405						
31,1	33,596						
31,2	33,787						
31,3	33,980						
31,4	34,174						
31,5	34,368						
31,6	34,564						
31,7	34,761						
31,8	34,959						
31,9	35,159						

III. Tafel für die Werte von $1 + 0{,}00366\,t$.

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
$-2{,}0^\circ$	0,99268	9,99681	$+2{,}0^\circ$	1,00732	0,00317
1,9	0,99305	9,99697	2,1	1,00769	0,00333
1,8	0,99341	9,99713	2,2	1,00805	0,00349
1,7	0,99378	9,99729	2,3	1,00842	0,00365
1,6	0,99414	9,99745	2,4	1,00878	0,00381
1,5	0,99451	9,99761	2,5	1,00915	0,00397
1,4	0,99488	9,99777	2,6	1,00952	0,00412
1,3	0,99524	9,99793	2,7	1,00988	0,00428
1,2	0,99561	9,99809	2,8	1,01025	0,00444
1,1	0,99597	9,99825	2,9	1,01061	0,00459
1,0	0,99634	9,99841	3,0	1,01098	0,00474
0,9	0,99671	9,99857	3,1	1,01135	0,00490
0,8	0,99707	9,99873	3,2	1,01171	0,00506
0,7	0,99744	9,99888	3,3	1,01208	0,00521
0,6	0,99780	9,99904	3,4	1,01244	0,00537
0,5	0,99817	9,99920	3,5	1,01281	0,00553
0,4	0,99854	9,99937	3,6	1,01318	0,00568
0,3	0,99890	9,99952	3,7	1,01354	0,00584
0,2	0,99927	9,99968	3,8	1,01391	0,00600
0,1	0,99963	9,99984	3,9	1,01427	0,00615
0,0	1,00000	0,00000	4,0	1,01464	0,00631
$+0{,}1$	1,00037	0,00016	4,1	1,01501	0,00647
0,2	1,00073	0,00032	4,2	1,01537	0,00663
0,3	1,00110	0,00048	4,3	1,01574	0,00678
0,4	1,00146	0,00063	4,4	1,01610	0,00694
0,5	1,00183	0,00079	4,5	1,01647	0,00710
0,6	1,00220	0,00095	4,6	1,01684	0,00725
0,7	1,00256	0,00111	4,7	1,01720	0,00741
0,8	1,00293	0,00127	4,8	1,01757	0,00756
0,9	1,00329	0,00143	4,9	1,01793	0,00772
1,0	1,00366	0,00159	5,0	1,01830	0,00788
1,1	1,00403	0,00175	5,1	1,01867	0,00803
1,2	1,00439	0,00191	5,2	1,01903	0,00819
1,3	1,00476	0,00207	5,3	1,01940	0,00834
1,4	1,00512	0,00222	5,4	1,01976	0,00850
1,5	1,00549	0,00238	5,5	1,02013	0,00865
1,6	1,00586	0,00254	5,6	1,02050	0,00881
1,7	1,00622	0,00270	5,7	1,02086	0,00896
1,8	1,00659	0,00285	5,8	1,02123	0,00912
1,9	1,00695	0,00301	5,9	1,02159	0,00927

(Fortsetzung der Tabelle von voriger Seite.)

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
+ 6,0°	1,02196	0,00943	+ 10,0°	1,03660	0,01561
6,1	1,02233	0,00959	10,1	1,03697	0,01577
6,2	1,02269	0,00975	10,2	1,03733	0,01592
6,3	1,02306	0,00991	10,3	1,03770	0,01607
6,4	1,02342	0,01006	10,4	1,03806	0,01623
6,5	1,02379	0,01022	10,5	1,03843	0,01639
6,6	1,02416	0,01038	10,6	1,03880	0,01653
6,7	1,02452	0,01054	10,7	1,03916	0,01669
6,8	1,02489	0,01069	10,8	1,03953	0,01683
6,9	1,02525	0,01084	10,9	1,03989	0,01698
7,0	1,02562	0,01099	11,0	1,04026	0,01714
7,1	1,02599	0,01115	11,1	1,04063	0,01729
7,2	1,02635	0,01131	11,2	1,04099	0,01744
7,3	1,02672	0,01147	11,3	1,04136	0,01759
7,4	1,02708	0,01162	11,4	1,04172	0,01775
7,5	1,02745	0,01177	11,5	1,04209	0,01790
7,6	1,02782	0,01193	11,6	1,04246	0,01805
7,7	1,02818	0,01208	11,7	1,04282	0,01820
7,8	1,02855	0,01223	11,8	1,04319	0,01836
7,9	1,02891	0,01238	11,9	1,04355	0,01851
8,0	1,02928	0,01253	12,0	1,04392	0,01867
8,1	1,02965	0,01269	12,1	1,04429	0,01882
8,2	1,03001	0,01284	12,2	1,04465	0,01897
8,3	1,03038	0,01300	12,3	1,04502	0,01912
8,4	1,03074	0,01315	12,4	1,04538	0,01928
8,5	1,03111	0,01330	12,5	1,04575	0,01943
8,6	1,03148	0,01346	12,6	1,04612	0,01958
8,7	1,03184	0,01361	12,7	1,04648	0,01973
8,8	1,03221	0,01377	12,8	1,04685	0,01989
8,9	1,03257	0,01392	12,9	1,04721	0,02004
9,0	1,03294	0,01407	13,0	1,04758	0,02019
9,1	1,03331	0,01423	13,1	1,04795	0,02034
9,2	1,03367	0,01438	13,2	1,04831	0,02049
9,3	1,03404	0,01454	13,3	1,04868	0,02064
9,4	1,03440	0,01469	13,4	1,04904	0,02079
9,5	1,03477	0,01484	13,5	1,04941	0,02095
9,6	1,03514	0,01500	13,6	1,04978	0,02110
9,7	1,03550	0,01515	13,7	1,05014	0,02125
9,8	1,03587	0,01530	13,8	1,05051	0,02140
9,9	1,03623	0,01545	13,9	1,05087	0,02155

(Fortsetzung der Tabelle von voriger Seite.)

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
+ 14,0°	1,05124	0,02170	+ 18,0°	1,06588	0,02771
14,1	1,05161	0,02185	18,1	1,06625	0,02786
14,2	1,05197	0,02200	18,2	1,06661	0,02801
14,3	1,05234	0,02215	18,3	1,06698	0,02816
14,4	1,05270	0,02230	18,4	1,06734	0,02831
14,5	1,05307	0,02246	18,5	1,06771	0,02846
14,6	1,05344	0,02261	18,6	1,06808	0,02861
14,7	1,05380	0,02276	18,7	1,06844	0,02876
14,8	1,05417	0,02291	18,8	1,06881	0,02891
14,9	1,05453	0,02306	18,9	1,06917	0,02906
15,0	1,05490	0,02321	19,0	1,06954	0,02921
15,1	1,05527	0,02336	19,1	1,06991	0,02936
15,2	1,05563	0,02351	19,2	1,07027	0,02951
15,3	1,05600	0,02366	19,3	1,07064	0,02965
15,4	1,05636	0,02381	19,4	1,07100	0,02980
15,5	1,05673	0,02396	19,5	1,07137	0,02995
15,6	1,05710	0,02411	19,6	1,07174	0,03009
15,7	1,05746	0,02426	19,7	1,07210	0,03024
15,8	1,05783	0,02441	19,8	1,07247	0,03039
15,9	1,05819	0,02456	19,9	1,07283	0,03053
16,0	1,05856	0,02471	20,0	1,07320	0,03068
16,1	1,05893	0,02486	20,1	1,07357	0,03083
16,2	1,05929	0,02501	20,2	1,07393	0,03098
16,3	1,05966	0,02516	20,3	1,07430	0,03113
16,4	1,06002	0,02531	20,4	1,07466	0,03128
16,5	1,06039	0,02546	20,5	1,07503	0,03142
16,6	1,06076	0,02561	20,6	1,07540	0,03157
16,7	1,06112	0,02576	20,7	1,07576	0,03172
16,8	1,06149	0,02591	20,8	1,07613	0,03187
16,9	1,06185	0,02606	20,9	1,07649	0,03201
17,0	1,06222	0,02621	21,0	1,07686	0,03216
17,1	1,06259	0,02636	21,1	1,07723	0,03231
17,2	1,06295	0,02651	21,2	1,07759	0,03246
17,3	1,06332	0,02666	21,3	1,07796	0,03261
17,4	1,06368	0,02681	21,4	1,07832	0,03275
17,5	1,06405	0,02696	21,5	1,07869	0,03290
17,6	1,06442	0,02711	21,6	1,07906	0,03305
17,7	1,06478	0,02726	21,7	1,07942	0,03320
17,8	1,06515	0,02741	21,8	1,07979	0,03334
17,9	1,06551	0,02756	21,9	1,08015	0,03349

(Fortsetzung der Tabelle von voriger Seite.)

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
+ 22,0°	1,08052	0,03363	+ 26,0°	1,09516	0,03948
22,1	1,08089	0,03378	26,1	1,09553	0,03963
22,2	1,08125	0,03393	26,2	1,09589	0,03977
22,3	1,08162	0,03408	26,3	1,09626	0,03992
22,4	1,08198	0,03422	26,4	1,09662	0,04006
22,5	1,08235	0,03437	26,5	1,09699	0,04021
22,6	1,08272	0,03452	26,6	1,09736	0,04035
22,7	1,08308	0,03466	26,7	1,09772	0,04050
22,8	1,08345	0,03481	26,8	1,09809	0,04064
22,9	1,08381	0,03496	26,9	1,09845	0,04079
23,0	1,08418	0,03510	27,0	1,09882	0,04093
23,1	1,08455	0,03525	27,1	1,09919	0,04107
23,2	1,08491	0,03539	27,2	1,09955	0,04122
23,3	1,08528	0,03554	27,3	1,09992	0,04136
23,4	1,08564	0,03568	27,4	1,10028	0,04150
23,5	1,08601	0,03583	27,5	1,10065	0,04165
23,6	1,08638	0,03598	27,6	1,10102	0,04179
23,7	1,08674	0,03612	27,7	1,10138	0,04193
23,8	1,08711	0,03627	27,8	1,10175	0,04208
23,9	1,08747	0,03642	27,9	1,10211	0,04222
24,0	1,08784	0,03656	28,0	1,10248	0,04237
24,1	1,08821	0,03671	28,1	1,10285	0,04251
24,2	1,08857	0,03685	28,2	1,10321	0,04266
24,3	1,08894	0,03700	28,3	1,10358	0,04280
24,4	1,08930	0,03714	28,4	1,10394	0,04295
24,5	1,08967	0,03729	28,5	1,10431	0,04309
24,6	1,09004	0,03744	28,6	1,10468	0,04323
24,7	1,09040	0,03758	28.7	1,10504	0,04338
24,8	1,09077	0,03772	28,8	1,10541	0,04352
24,9	1,09113	0,03787	28,9	1,10577	0,04367
25,0	1,09150	0,03802	29,0	1,10614	0,04381
25,1	1,09187	0,03817	29,1	1,10651	0,04395
25,2	1,09223	0,03831	29,2	1,10687	0,04410
25,3	1,09260	0,03846	29,3	1,10724	0,04424
25,4	1,09296	0,03860	29,4	1,10760	0,04438
25,5	1,09333	0,03875	29,5	1,10797	0,04453
25,6	1,09370	0,03889	29,6	1,10834	0,04467
25,7	1,09406	0,03904	29.7	1,10870	0,04482
25,8	1,09443	0,03918	29,8	1,10907	0,04496
25,9	1,09479	0,03933	29.9	1,10943	0,04510

(Fortsetzung der Tabelle von voriger Seite.)

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
+ 30,0°	1,10980	0,04524	+ 34,0°	1,12444	0,05094
30,1	1,11017	0,04538	34,1	1,12481	0,05108
30,2	1,11053	0,04552	34,2	1,12517	0,05122
30,3	1,11090	0,04567	34,3	1,12554	0,05136
30,4	1,11126	0,04581	34,4	1,12590	0,05150
30,5	1,11163	0,04595	34,5	1,12627	0,05164
30,6	1,11200	0,04610	34,6	1,12664	0,05178
30,7	1,11236	0,04624	34,7	1,12700	0,05193
30,8	1,11273	0,04638	34,8	1,12737	0,05207
30,9	1,11309	0,04653	34,9	1,12773	0,05221
31,0	1,11346	0,04667	35,0	1,12810	0,05235
31,1	1,11383	0,04681	35,1	1,12847	0,05249
31,2	1,11419	0,04695	35,2	1,12883	0,05263
31,3	1,11456	0,04710	35,3	1,12920	0,05277
31,4	1,11492	0,04724	35,4	1,12956	0,05291
31,5	1,11529	0,04738	35,5	1,12993	0,05305
31,6	1,11566	0,04753	35,6	1,13030	0,05319
31,7	1,11602	0,04767	35,7	1,13066	0,05333
31,8	1,11639	0,04781	35,8	1,13103	0,05347
31,9	1,11675	0,04796	35,9	1,13139	0,05361
32,0	1,11712	0,04810	36,0	1,13176	0,05375
32,1	1,11749	0,04824	36,1	1,13213	0,05389
32,2	1,11785	0,04838	36,2	1,13249	0,05403
32,3	1,11822	0,04852	36,3	1,13286	0,05417
32,4	1,11858	0,04866	36,4	1,13322	0,05431
32,5	1,11895	0,04881	36,5	1,13359	0,05446
32,6	1,11932	0,04895	36,6	1,13396	0,05460
32,7	1,11968	0,04909	36,7	1,13432	0,05474
32,8	1,12005	0,04923	36,8	1,13469	0,05488
32,9	1,12041	0,04938	36,9	1,13505	0,05502
33,0	1,12078	0,04952	37,0	1,13542	0,05516
33,1	1,12115	0,04966	37,1	1,13579	0,05530
33,2	1,12151	0,04980	37,2	1,13615	0,05544
33,3	1,12188	0,04994	37,3	1,13652	0,05558
33,4	1,12224	0,05008	37,4	1,13688	0,05572
33,5	1,12261	0,05022	37,5	1,13725	0,05585
33,6	1,12298	0,05036	37,6	1,13762	0,05599
33,7	1,12334	0,05050	37,7	1,13798	0,05613
33,8	1,12371	0,05065	37,8	1,13835	0,05627
33,9	1,12407	0,05079	37,9	1,13871	0,05641

(Schluß der Tabelle von voriger Seite.)

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
+ 38,0°	1,13908	0,05655	+ 39,0°	1,14274	0,05795
38,1	1,13945	0,05669	39,1	1,14311	0,05809
38,2	1,13981	0,05683	39,2	1,14347	0,05823
38,3	1,14018	0,05697	39,3	1,14384	0,05837
38,4	1,14054	0,05711	39,4	1,14420	0,05850
38,5	1,14091	0,05725	39,5	1,14457	0,05864
38,6	1,14128	0,05739	39,6	1,14494	0,05878
38,7	1,14164	0,05753	39,7	1,14530	0,05892
38,8	1,14201	0,05767	39,8	1,14567	0,05905
38,9	1,14237	0,05781	39,9	1,14603	0,05919
			40,0	1,14640	0,05933

Register.

Abdichtungsmittel 84.
Abgeänderte Winklersche Gasbürette 29.
Absorptionen 66.
Absorptionsapparate 85.
Absorptionspipetten 31.
— für Quecksilber 49.
Absorptionswert, zulässiger der Reagenzien 128.
Acetylen 207.
Acetylengas, Analyse des technischen Gases 265.
Äthan 205.
Äthylen 205.
Ados 230.
Adsorption von Gasen 150.
Allylen 209.
Ammoniak 183.
Ammoniakalisches Kupferchlorür 186.
Ammoniakbestimmung im Leuchtgas 262.
Amylacetatlampe 233.
Antimonwasserstoff 224.
Apparat zur exakten Gasanalyse ohne Gummiverbindungen und Schliffe 55.
Apparate, Herstellung 83.
Argongruppe 149.
Arndt, Ökonometer 229.
Arnold und Menzel, Ozonpapier 143.
Arsenwasserstoff 223.
Aschersches Absorptionsrohr 88.
Aspiratoren 17.
Atmosphärische Luft 280.
Atomgewichtstafel 413.
Aufbewahrungsapparat für pyrogallussaures Kali 134.
Aufsammeln und Aufbewahren der Gase 1.

Bakterien-Gase, von deren Lebenstätigkeit 333.
Benedict, Luftanalyse 328.
Benzidinpapier 144.
Benzol im Leuchtgas 245.
Blut 192.
Braunstein, Wertbestimmung 407.
Brennmaterialien 365.
Brom 207.
Brompipette 37.
Brunk, Bestimmung von Grubenwettern 329.
—, Kohlenoxydbestimmung mit Natriumpalladiumchlorür 191.
Bunsen, Allgemeines über Verbrennung 97.
—, Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen 235.
—, dampfförmige Kohlenwasserstoffe 241.
—, Photometer 233.
—, Tauchbatterie 109.
Bunte, Gasbürette 73.
—, Schwefelwasserstoff im Rohgas 259.
Butten, Bestimmung des Naphtalins 246.

Calcium zur Absorption von Stickstoff 156.
Calciumcarbid, Wertbestimmung 409.

Chamäleonlösung, Wertbestimmung 408.
Le Chatelier und Clowes, Nachweis von Grubengas mit der Wasserstoffflamme 330.
Chlor 218.
Chlorkalk 406.
Chlormethyl 221.
Chlorwasserstoff 219.
Chromchlorür zur Sauerstoffabsorption 136.
Coquillion, Verbrennung mit Platinspirale 110.
Cyan 210.
Cyanwasserstoff 211.

Dämpfe, Bestimmung 241.
Dennis, Bestimmung von Dämpfen im Leuchtgas 243.
—, Verbrennungspipette 111.
Dennis, Neill und Carthy, Bestimmung von Benzol 245.
Destillation des Quecksilbers im Vakuum 79.
Deville, Bestimmung von Dämpfen im Leuchtgas 243.
Dewar, Adsorption von Gasen durch Kohle 150.
Ditte, Nachweis von Kohlenoxyd 203.
Drechselsche Waschflasche 86.
Drehschmidt, Gesamtschwefel im Leuchtgas 260.
—, Verbrennung mit Platinkapillare 113.
Dreiwegkapillare 51.
Dynamit, Analyse 347.

Einfache Absorptionspipette 32.
— — für feste und flüssige Reagenzien 32.
— Quecksilberabsorptionspipette 49.
— — für feste und flüssige Reagenzien 50.
Eisenoxydulsalz zur Sauerstoffabsorption 142.
Eitner, Explosionsgrenzen 102.
Elektrolyse 278.
Elementaranalyse 351.
Engler und Wild, Ozonnachweis 145.
Exakte Gasanalyse 43.
Explosionsgrenzen 102.
Explosionspipette für exakte Gasanalyse 65.
— für technische Gasanalyse 103.

Feld, Teerbestimmung 241.
Ferricyankalium, Eisenchlorid zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds 145.
Flammkalorimeter 388.
Flammprobe 331.
Fluorbestimmung 334.
Fluorsilicium 221.
Flußsäure in der Luft 329.
Foerster und Roch, Gasometer 23.
Fraktionierte Verbrennung des Wasserstoffs 162.
Friemann und Wolf, Grubenlampe 331.
Füllen der Absorptionspipetten 35.
Funken der Gase 117.

Gasbüretten 25.
— mit Temperatur- und Barometerkorrektion 42.
Gasentbindungsapparate 53.
Gasinterferometer 75.
Gaskalorimeter 381—384.
Gaslaterne 394.
Gasometer 19—23.
Gaspipetten für den Hempelschen Apparat zur exakten Gasanalyse 63.
— — technische Gasanalyse 31.
— — Quecksilber 49.
Gaswage 238.
Gaszimmer 77.
Generatorgas 254.
Gesamtschwefel im Leuchtgas 260.
Gesteine, Gasentnahme 13.
Graefe, Absorption des Wasserstoffs 172.
—, Ölgas 254.
—, Schwefelbestimmung 393.
Greiner und Friedrichs, doppelt gebohrter Glashahn 45.

Grenzen für Verbrennbarkeit einiger Gase 102.
Grubenwetter 329.
Guajakharz für Ozonnachweis 145.
Gummi, absorbierte Gase 2.

Haarhygrometer 281.
Haber und Löwe, Gasinterferometer 75.
— und Oechelhäuser, Benzolbestimmung 245.
Hagen, Analyse der Schießbaumwolle 346.
Handhabung der Absorptionspipetten 32.
Harbeck und Lunge, Benzolbestimmung 245.
Hefner-Alteneck, Amylacetatlampe 233.
Heizwert von Brennmaterialien 365.
— — Gasen 381.
Helium 149.
Henrich, Gasentnahme aus Quellen 6.
—, Spektralröhren zur Adsorption mit Kohle 160.
Herstellung von Apparaten 83.
Hesse, Kohlensäure in der Luft 282.
Heymann, Bestimmung des Stickoxyduls 180.
Hochofengase 15.
Hofmann, Nachweis von Schwefelkohlenstoff 259.
Houzeaus Ozonpapier 143.

Induktionsapparat 110.
Intensivwaschflasche 88.

Jodsäureanhydrit zum Nachweis des Kohlenoxyds 203.
Jolly, Sauerstoffbestimmung in der Luft 311.
Junkers Gaskalorimeter 381.

Kalium und Natrium zur Absorption des Wasserstoffs 176.
Kalorimetrie 365.
Knallgasentwickler 107.
v. Knorre, Verbrennung im Quarzrohr mit Kupferoxyd 117.
Kohlen, Heizwertbestimmung 365.
Kohlenoxyd 185.
Kohlenoxysulfid 215.
Kohlensäure 184.
—, Bestimmung kleiner Quantitäten 411.
— im Leuchtgas 262.
— in der Luft 282.
Kohlenstoffbestimmung im Eisen 399.
de Koninck, Eisenoxydulsalz zur Sauerstoffabsorption 142.
Kostin, Nachweis von Kohlenoxyd 202.
Kreusler, Sauerstoffbestimmung in der Luft 309.
Krypton 149.
Kund und Ruppin, Gasentnahme aus Wasser 10.
Kunz-Krause, Nachweis von Cyan 211.
Kupfer zur Sauerstoffabsorption 141.
Kupferchlorür zur Absorption von Kohlenoxyd 186.
Kupfereudiometer 309.

Leuchtgas 231.
—, volumetrische Analyse 248.
Lichtmessung 231.
Lindemann, Sauerstoffabsorption mit Phosphor 137.
Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln 95.
Luftanalyse 280.
Lummer und Brodhuhn, Photometrie 234.
Lux, Gaswage 238.

Mallard, Nachweis von Grubengas mit der Wasserstoffflamme 330.
Manganchlorürpapier für Ozon 145.
Messen der Gase 24.
Meßkugel 61.
Methan 204.
Methylamin 184.

Naphtalin 246.
Natriumamalgam, Wertbestimmung 409.
Natriumbicarbonat, Wertbestimmung 410.
Natriumhydrosulfit zur Absorption von Sauerstoff 131.
Natriumsuperoxyd, Wertbestimmung 409.
Neon 149.
Niton 149.
Nitroglycerinanalyse 343, 363.
Nitrosylfluorid 221.
Nitrylfluorid 222.

Ökonometer 229.
Ölgas 254.
Öttel, Analysen von Luft 133.
Orsatscher Apparat 229.
Oxozon 143.
Ozon 143.

Paal und Hartmann, Absorption mit Palladiumsol 177.
Palladium zur Absorption des Wasserstoffs 167.
Palladium-Natriumchlorür 191.
Palladiumsol zur Absorption des Wasserstoffs 177.
Palmqvist 303.
Peligotsche Röhre 87.
Pettenkofer, Kohlensäure in der Luft 282.
Pettenkofersche Absorptionsröhre 86.
Pettersson, Korrektionsrohr 43.
—, Kohlensäure in der Luft 289.
Pettersson und Palmqvist 303.
Phosphor zur Sauerstoffabsorption 137.
Phosphorwasserstoff 222.
— in Acetylen 268.
Photometer 231.
Pipetten 31.
Platinkapillare zur Verbrennung von Gasen 113.
Psychrometer 281.
Pyrogallussaures Kali zur Bestimmung von Sauerstoff 132.

Quarzkapillare zur Verbrennung von Gasen 116.
Quecksilberabsorptionspipetten 49.
Quecksilber, Reinigung 79.

Ramsay und Travers, Gase aus Mineralquellen 6.
— —, Trennung von Gasen durch Verflüssigung 119.
Raschig, Bestimmung der schwefligen Säure in Kammergasen 274.
Rauchende Schwefelsäure 206.
Rauchgase 225.
Rayleighs Funkenapparat 117.
Reichscher Apparat 273.
Reinigung des Quecksilbers 79.
— von Apparaten 83.
Reisets Absorptionsapparat 89.
Renksche Dose 123.
Rotameter 73.
Rüdorff, Kohlensäure im Leuchtgas 262.
Ruff 221, 222.

Salpeteranalyse 343.
Salpetersäureester 343.
Salpetrige Säure 182.
Salzsaures Kupferchlorür 186.
Sammelröhren für Gase 4.
Sauerstoff 129.
—, Darstellung durch Elektrolyse 106.
Sauerstoffbestimmung bei der Elementaranalyse 364.
Sauerstoffverbrennungspipette m. Phosphor bei hoher Temperatur 139.
Saugpumpen 18.
Saussure, Haarhygrometer 280.
Schießbaumwolle, Analyse 343.
Schillings Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Leuchtgases 237.
Schmiermittel 84.
Schönbein, Ozonpapier 144.
Schöne, Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd 145.
Schwefel im Leuchtgas 258—260.
Schwefel in Kohlen und organischen Körpern 391.

Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas 259.
Schwefelsäurefabrikation 272.
Schwefelwasserstoff 212.
— im Leuchtgas 259.
Schweflige Säure 214.
— — in der Luft 328.
Schwelgas 254.
Schwimmerpipette 36.
Silber zum Nachweis von Ozon 145.
Siliciumfluoroform 221.
Sondén und Pettersson, Apparat zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff in der Luft 327.
Spektraltafel der Argongase 153.
Spektrum des Blutes 193.
Spezifisches Gewicht der Gase 235.
Staub 123.
Stickoxydgas 181.
Stickoxydulgas 179.
Stickstoff 146.
— in organischen Substanzen 350.
—, Verbrennung 147.
Sumpfgas 204.

Take, Analysen von Luft 133.
Tauchbatterie 109.
Teerbestimmung 239.
Teisserenc de Boil, automatisches Aufbrechen und Abschmelzen von Röhren 3.
Tension des Wasserdampfes, Tabellen 414.
Tetramethyl-p, p'-diamidodiphenylmethanpapier 144.
Tetrapapier 144.
Tiemann und Preusse, Gasentnahme aus Wasser 7.
Titration von Ozon 146.
Töpler, Luftpumpe 154, 351.
Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung 119.
Triäthylphosphin 259.

Übermangansaures Kali, Wertbestimmung 408.
Untersalpetersäure 183.

Valentiner und Schmidt, Trennung der Gase der Argongruppe durch Adsorption mit Kohle 154.
Verbrennung der Gase 97.
— — — mit elektrisch glühender Platinspirale 111.
— — — mit Kupferoxyd 117.
— — — mit Platinkapillare 113.
— — — mit Quarzkapillare 116.
Verbrennungsgase 225.
Vogel, Nachweis von Kohlenoxyd mit Blut 192.

Wasserdampf in der Luft 280.
— neben Staub 126.
Wasserstoff 160.
—, elektrolytisch 106.
Wasserstoffpipette für exakte Gasanalyse 107.
— — technische Gasanalyse 105.
Wasserstoffsuperoxyd, Wertbestimmung 408.
—, Nachweis 145.
Weinhold, Destillation des Quecksilbers 79.
Winkler, abgeänderte Gasbürette 33.
—, Absorptionszylinder 87.
—, Apparat 75.
—, Verbrennungspipette 111.
Wislicenus, Bestimmung der schwefligen Säure in der Luft 328.
—, Intensivwaschflasche 88.
—, Staubfilter 126.
Wolff, Absorptionsapparat 197.
Wurstes Tetramethylparaphenylendiamin 144.

Xenon 149.

Zähne, Fluorgehalt 339.
Zinkstaub, Wertbestimmung 409.
Zulässiger Absorptionswert der Reagenzien 128.
Zusammengesetzte Absorptionspipette 33.

QD
121
H4
1913

Hempel, Walther Mathias
Gasanalytische methoden
4. neubearb. aufl.

Physical &
Applied Sci.

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY